PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 19 — 1. Oktober 1929 — Redaktionsschluß für Nr. 21 am 15. Oktober 1929. — 30. Jahrgang

INHALT:

K. Scheel, Hans Boas. S. 609.

Originalmitteilungen:

H. Falkenhagen u. M. Dole, Die innere Reibung von elektrolytischen Lösungen und ihre Deutung nach der Debyeschen Theorie. S. 611.

K. Bennewitz, C. Wagner u. K. Küchler, Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten in gemischten Elektrolytlösungen und ihre Deutung im Sinne der Theorie von Debye, Hückel und Onsager. S. 623.

R. G. Loyarte und A. T. Williams, Das Absorptionsspektrum des Nickeldampfes. Neue Multipletten des Nickels (I). S. 634.

M. M. Gurevič, Eine Vektordarstellung der photometrischen Größen. S. 640.

Vorträge und Diskussionen der theoretisch-physikalischen Konferenz in Charkow (19.—25. Mai 1929).

V. Fréedericksz u. A. Isakson, Einige Bemerkungen über die Feldgeometrie. S. 645.

J. Grommer, Eine kleine Bemerkung zur neuen Einsteinschen Feldtheorie. S. 645.

H. Mandel, Über den Zusammenhang zwischen der Einsteinschen Theorie des Fernparallelismus und der fünfdimensionalen Feldtheorie. S. 646.

Ig. Tamm u. M. Leontowitsch, Über die Lösung einiger Probleme in der neuen Feldtheorie. S. 648.

V. Fock und D. Iwanenko, Zur Quantengeometrie. S. 648.

V. Ambarzumian, Lineare Geometrie im Hilbertschen Raum. S. 651.

Ig. Tamm, Die Einsteinsche einheitliche Feldtheorie und die Quantentheorie. S. 652.

V. Fock, Über den Begriff der Geschwindigkeit in der Diracschen Theorie des Elektrons. S. 654.

L. Landau, Zum spin-Effekt im Mehrkörperproblem. S. 654.

Besprechungen:

O. Richter u. R. v. Voß, Bauelemente der Feinmechanik. S. 655.

H. Weinreich, Bildungswerte der Technik. S. 656.

P. Werk, Die Bildtelegraphie. S. 657.

W. Gent, Die Philosophie des Raumes und der Zeit. S. 657.

G. Stracke, Bahnbestimmung der Planeten und Kometen. S. 657.

Vorlesungsverzeichnis für das Wintersemester 1929/30. S. 657.

Berichtigung. S. 664.

Personalien. S. 664.

Angebote. S. 664.

Hans Boas.

Von K. Scheel.

Hans Boas vollendet am 20. September d. J. sein 60. Lebensjahr. Geboren in Landsberg an der Warthe, studierte er von 1890 bis 1895 in Charlottenburg, Zürich und Berlin und bekleidete von 1895 bis 1897 eine Assistentenstelle am Physikalischen Institut der Universität Kiel. In diese Zeit fallen einige kleinere Veröffentlichungen in der Zeitschr. f. Instrumentenkunde, von denen hier nur diejenigen über die Anwendung der Irisblende zu photographischen Verschlüssen und über eine selbsttätige Quecksilber-Luftpumpe genannt seien.

Seine technische Laufbahn begann Boas im Herbst 1897 bei der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft, wo er die Röntgenabteilung übernahm, die bis dahin der Glühlampenfabrik angegliedert war. Nachdem er schon vorher Untersuchungen über den Funkeninduktor angestellt hatte, gelang es ihm zunächst, einen neuen Typ zu konstruieren, der an Leistung und Haltbarkeit die damals hergestellten Apparate nicht unerheblich übertraf. Arbeiten mit dem Platinunterbrecher führten zum Bau eines Unterbrechers mit abgeschlossener Gaskammer, einer Einrichtung, die späterhin bei der Erzeugung von Lichtbogenschwingungen ein erweitertes Anwendungsgebiet eroberte. Noch im Herbst 1897 baute Boas dann den Quecksilberunterbrecher mit umlaufendem Quecksilberstrahl, der sich später unter dem Namen Turbinenunterbrecher einführte und noch heute als bester Unterbrecher in der Röntgentechnik verwendet wird.

In diese Zeit fallen die ersten Versuche Marconis, mittels Hertzscher Schwingungen eine Nachrichten-Übermittlung auf größere Entfernungen zustande zu bringen. Die deutsche

Heeresleitung erkannte sehr bald die Wichtigkeit solcher Versuche und unterstützte die auf dieses Ziel gerichteten Arbeiten des Hauptmann von Sigsfeld von der Luftschifferabteilung, die allerdings zunächst nur mit recht primitiven Mitteln durchgeführt werden konnten. Freundschaftliche Beziehungen, die sich zwischen v. Sigsfeld und Boas in der Berliner Physikalischen Gesellschaft anbahnten, führten sehr bald zu einer Gemeinschaftsarbeit beider Männer, die in Kürze bemerkenswerte Erfolge zeitigte. Es wurde für die Luftschifferabteilung ein vollständiger Sendewagen mit einem Benzinmotor und angeschlossener Dynamomaschine gebaut mit allem Zubehör, das zur Erzeugung von Schwingungen in einem Luftdraht größerer Abmessungen nötig war. Bei den Versuchen diente ein Fesselballon als Träger der Antenne; die Antenne selbst war das Drahtseil, das den Ballon hielt. Die Funkenstrecke wurde zwischen dem Seilende und der Erde angeordnet. Mit dieser Einrichtung war es ohne weiteres möglich, vom Tempelhofer Feld bei Berlin nach Jüterbog, also auf eine Entfernung von etwa 60 km, Zeichen zu übermitteln. Außer diesen Versuchen, die sich der Marconischen Anordnung genau anschlossen, wurden auch noch Versuche mit einem normalen großen Sender genau nach dem Hertzschen Typ ausgeführt, die ebenfalls gute Resultate ergaben. — Leider nahm diese vielversprechende Gemeinschaftsarbeit ein jähes Ende, als Boas im Jahre 1901 aus äußeren Gründen aus der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft ausschied.

Nach einer längeren, aus Gesundheitsgründen unternommenen Reise nach dem Süden hätte Boas im Juni 1902 bei der AEG wieder eintreten können. Er zog es vor, sich ein neues unabhängiges Arbeitsgebiet zu suchen und erwarb am 1. Juli 1902 eine kleine Fabrik, in der Telegraphenapparate, besonders solche für die Eisenbahnverwaltung, hergestellt wurden. Da diese Fabrikation sich sehr bald als unrentabel herausstellte, nahm Boas die Erzeugung von Funkeninduktoren und Laboratoriumsgeräten auf, für die er guten Absatz fand. Drahtlose Geräte wurden damals nur wenig begehrt.

In diese Zeit fällt die Gründung der Militärtechnischen Akademie in Berlin, zu deren Aufgaben die Untersuchung der Vorgänge beim Schuß und der fliegenden Geschosse gehörte. An der Lösung dieser Aufgaben hat Boas einen hervorragenden wissenschaftlichen Anteil. Er erhielt den Auftrag, eine Einrichtung zur Reihenphotographie schneller Vorgänge zu entwickeln, und zwar sollten 5000 Bilder in der Sekunde aufgenommen werden. Bei der Lösung des Problems wurde das Licht durch eine Funkenentladung erzeugt; die Kapazität wurde durch eine besonders dazu gebaute Hochfrequenz-Wechselstrommaschine von 2500 Perioden geladen, und es war nun notwendig, den Vorgang der Ladung und Entladung so genau einregulieren zu können, daß man sowohl 5000, 2500 und weniger Funken in genau gleichen Zeitabständen erhalten konnte. Das führte zum Bau des Resonanztransformators mit veränderlicher Koppelung, der sich schnell einbürgerte. Der Bau der 2500 Periodenmaschine und der genaue Abstand der einzelnen Funkenentladungen voneinander, die einen reinen Ton lieferten, gaben Boas Anlaß, auf diesem Wege einen tönenden Sender für drahtlose Telegraphie herzustellen.

Nachdem auch Versuche der deutschen Marine im Jahre 1910 gelehrt hatten, daß bei der gleichen Energie mit Hochfrequenz erheblich größere Räume mit Sicherheit überbrückt werden konnten, als mit dem langsamen Einzelfunken, konnte Boas sein Fabrikationsgebiet für Einrichtungen für drahtlose Telegraphie beträchtlich erweitern. In diese Periode des Schaffens fallen die Konstruktionen eines Oszillographen, einer verbesserten Glimmlichtröhre, mit deren Hilfe es gelang, Schwingungen von Bruchteilen einer Millionstel Sekunde einwandfrei darzustellen, und eines Drehkondensators mit vollständiger Raumausnutzung, in dem die üblichen Flachplatten durch Halbzylindermäntel ersetzt waren. — Einen großen Erfolg erzielte Boas durch Verwendung des schwerschmelzbaren Wolframs in der Löschfunkenstrecke. Es gelang, die Löschwirkung durch Verringerung des Abstandes zwischen den Elektroden so zu steigern, daß eine solche Funkenstrecke nahezu theoretisch mögliche Kopplung zuließ. Diese neue Funkenstrecke ist dann in der Folgezeit viel verwendet worden.

Das Vorstehende ist nur ein kleiner Ausschnitt

aus Boas' erfolgreicher wissenschaftlicher und konstruktiver Tätigkeit. Die letzten 27 Jahre war Boas notgedrungen Fabrikant, aber seine Neigung galt der Förderung der praktischen Physik, die ihm außerordentlich viel verdankt. Diesem Danke hat die Technische Hochschule Berlin öffentlich Ausdruck gegeben, indem sie Boas aus Anlaß seines 25jährigen Geschäftsjubiläums am 1. Juli 1927 die Würde eines Dr.-ing. ehrenhalber verlieh.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die innere Reibung von elektrolytischen Lösungen und ihre Deutung nach der Debyeschen Theorie.

Von H. Falkenhagen und M. Dole.

§ 1. Einleitende Vorbemerkungen.

Wie in der vorstehenden Arbeit gezeigt werden soll, gestattet es das Bild der Ionenwolke, die für die neuere elektrostatische Elektrolyttheorie charakteristisch ist, die merkwürdige Abhängigkeit des Koeffizienten der inneren Reibung starker Elektrolyte von der Konzentration für große Verdünnung auf Grund einer Deformierung der Ionenatmosphäre zu verstehen.

Jones und Dole[1]) zeigten kürzlich experimentell, daß die relative innere Reibung $\frac{\eta_\mu}{\eta_0}$ sehr verdünnter Lösungen mit der Quadratwurzel aus der Konzentration ansteigt. (η_μ = Koeffizient der inneren Reibung bei der Äquivalentkonzentration μ (in Äquivalent pro Liter Lösung); η_0 = Koeffizient der inneren Reibung für $\mu = 0$). Aus den Messungen von K. Schneider[2]) an $KClO_3$ ergibt sich ferner, daß, trotzdem in konzentrierten Lösungen eine Verminderung der inneren Reibung gegenüber der für reines Wasser auftritt, in sehr verdünnten Lösungen ebenfalls eine Vergrößerung des Koeffizienten der inneren Reibung gemäß dem Quadratwurzelgesetz auftritt. In nachstehender Tabelle sind einige A-Werte für einige Elektrolyte nach neueren Messungen wiedergegeben. Dabei ist

$$\eta_\mu = \eta_0 (1 + A \sqrt{\mu}). \tag{1}$$

Tabelle I.

Elektrolyt	Typus	Temperatur in Celsius	A
$LiNO_3$	1 – 1 wertig	18° C	0,0082
$LiIO_3$	1 – 1 „	18° „	0,0108
KJ	1 – 1 „	18° „	0,0029
KNO_3	1 – 1 „	18° „	0,0008
$CsNO_3$	1 – 1 „	18° „	0,0103
$CsNO_3$	1 – 1 „	0° „	0,0149
$BaCl_2$	1 – 2 „	25° „	0,0201

Wir wollen in dieser ersten Notiz, um das Wesentliche der theoretischen Deutung besser hervortreten zu lassen, zunächst den einfachsten Fall von binären Elektrolyten mit Ionen gleicher Beweglichkeit behandeln und behalten uns die Diskussion des allgemeinen Falles einfacher Elektrolyte für eine spätere Notiz vor. Hier soll es uns vor allem darauf ankommen, zu zeigen, daß die Abhängigkeit der relativen inneren Reibung von der Quadratwurzel aus der Konzentration eine Folge der interionischen Coulombschen Kräfte ist. Es mögen zunächst die allgemeinen Grundgleichungen für unser Problem entwickelt werden.

1) J. Jones und M. Dole, erscheint in Journ. Amer. Chem. Soc.
2) K. Schneider, Dissertation Rostock 1910.

§ 2. Die allgemeinen Grundgleichungen für das Problem der inneren Reibung in starken Elektrolyten.

Die Ionen in vollkommen dissoziierten Elektrolytlösungen sind nicht völlig regellos verteilt, vielmehr ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich in der Umgebung eines Ions die entgegengesetzt geladenen Ionen befinden, größer als die für die Ionen mit derselben Ladung; es überwiegen folglich im zeitlichen Mittel z. B. in der Umgebung eines positiven Ions stets die negativen Ionen. Diese Eigenheit starker Elektrolyte läßt sich vermöge einer Folge von Verteilungsfunktionen w_{iP}^{jQ} quantitativ erfassen[1]), die in folgender Weise definiert sind. Wir denken uns zwei im Raume festliegende Volumelemente dS_P und dS_Q an den Stellen P und Q. Wir nennen die Zeitintervalle, während welcher sich in dS_P ein Ion der Sorte i und gleichzeitig in dS_Q ein Ion der Sorte j befinden, t_{iP}^{jQ}; dabei denken wir uns die Beobachtung während einer Zeit τ, die groß gegenüber t_{iP}^{jQ} ist, ausgeführt. Es gilt dann

$$\frac{t_{iP}^{jQ}}{\tau} = w_{iP}^{jQ}\, dS_P\, dS_Q;$$

$w_{iP}^{jQ}\, dS_P\, dS_Q$ bedeutet demnach die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich in dS_Q ein Ion der Sorte j aufhält, während sich gleichzeitig ein Ion der Sorte i in dS_P befindet. Führen wir noch die mittlere Geschwindigkeit der j-Ionen in der Umgebung eines i-Ions: $\mathfrak{v}_{iP}^{jQ}$ ein und bedeutet $\mathfrak{v}_{jQ}^{iP}$ entsprechend die Geschwindigkeit der i-Ionen in der Nähe eines j-Ions, so haben die Verteilungsfunktionen w_{iP}^{jQ}, wie in den soeben zitierten Arbeiten abgeleitet worden ist[2]), die folgenden partiellen Differentialgleichungen zu erfüllen:

$$\frac{\partial\, w_{iP}^{jQ}}{\partial\, t} = -\left[\mathrm{div}_Q\left(w_{iP}^{jQ}\,\mathfrak{v}_{iP}^{jQ}\right) + \mathrm{div}_P\left(w_{jQ}^{iP}\,\mathfrak{v}_{jQ}^{iP}\right)\right]. \tag{2}$$

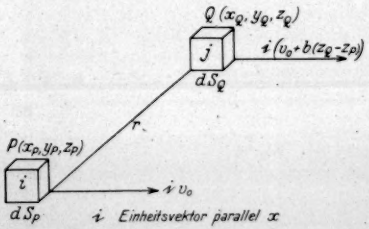


Fig. 1.

Die Indices P bzw. Q, mit denen div versehen ist, sollen darauf hinweisen, daß die jeweiligen partiellen Differentialquotienten nach den Koordinaten von P: x_P, y_P, z_P bzw. nach denen von Q: x_Q, y_Q, z_Q zu bilden sind.

Um nun den Koeffizienten der inneren Reibung zu berechnen, nehmen wir ein Geschwindigkeitsgefälle an und berechnen die Kraftübertragung, welche von den rascher eilenden Ionen durch ein Quadratzentimeter, das senkrecht zum Gradienten der Geschwindigkeit gelegen ist, auf die langsameren Ionen statthat. Die Geschwindigkeit möge sich längs der z-Achse linear ändern. Das i-Ion möge gegenüber dem j-Ion zufolge diesem Geschwindigkeitsgefälle eine geringere Geschwindigkeit besitzen (vgl. Fig. 1). Die mittlere Geschwindigkeit[3]) des j-Ions infolge der Wärmebewegung ist

$$\frac{-kT}{\varrho_j\, w_{iP}^{jQ}}\,\mathrm{grad}_Q\, w_{iP}^{jQ}.$$

Hierin bedeuten k die Boltzmannsche Konstante $\left(k = 1{,}371 \times 10^{-16}\ \frac{\mathrm{erg}}{\mathrm{grad}}\right)$, T die absolute Temperatur und ϱ_j die Reibungsgröße des Ions der Sorte j. Wirkt noch eine äußere Kraft $\mathfrak{K}_{iP}^{jQ}$ auf das j-Ion ein, so ist die Geschwindigkeit infolge dieser Kraft $\frac{\mathfrak{K}_{iP}^{jQ}}{\varrho_j}$.

Die Gesamtgeschwindigkeit des j-Ions ist folglich

$$\mathfrak{v}_{iP}^{jQ} = \left[\mathfrak{K}_{iP}^{jQ} - \frac{kT}{w_{iP}^{jQ}}\,\mathrm{grad}_Q\, w_{iP}^{jQ}\right]\frac{1}{\varrho_j} + \mathfrak{i}\,(v_0 + b\,(z_Q - z_P)). \tag{3}$$

1) Siehe L. Onsager, Physik. Zeitschr. **28**, 277, 1927. Wir schließen uns hier der Darstellung an, die P. Debye und H. Falkenhagen in ihrer Arbeit über die Dispersion der Leitfähigkeit gegeben haben, s. Physik. Zeitschr. **29**, 401 ff. 1928.

2) S. die Arbeit von P. Debye und H. Falkenhagen l. c. Gl. (6).

3) S. L. Onsager l. c.

Hierin kennzeichnet $\mathfrak{i}$ den Einheitsvektor parallel der x-Richtung; $v_0 + b\,(z_Q - z_P)$ wäre die Geschwindigkeit des j-Ions, wenn man von äußeren Kräften und Brownscher Bewegung absehen würde; $b\,(z_Q - z_P)$ ist demnach die Geschwindigkeitszunahme des j-Ions gegenüber dem i-Ion. Die Konstante b ist ein Maß für den Geschwindigkeitsgradienten. Ähnlich ergibt sich für die Gesamtgeschwindigkeit des i-Ions in dS_P:

$$\mathfrak{v}_{jQ}^{iP} = \left[\mathfrak{K}_{jQ}^{iP} - \frac{kT}{w_{jQ}^{iP}} \operatorname{grad}_P w_{jQ}^{iP}\right] \frac{1}{\varrho_i} + \mathfrak{i}\, v_0 . \tag{3'}$$

Wenn keine äußeren Kräfte auf das i-Ion einwirken würden und außerdem keine Brownsche Bewegung der Ionen existieren würde, wäre $\mathfrak{v}_{jQ}^{iP}$ parallel x gerichtet und würde den konstanten Betrag der Geschwindigkeit v_0 haben. Gehen wir mit (3) und (3') in (2), so haben die Verteilungsfunktionen w_{iP}^{jQ} die partiellen Differentialgleichungen zu erfüllen:

$$\begin{aligned}\frac{\partial w_{iP}^{jQ}}{\partial t} = &-\frac{1}{\varrho_j} \operatorname{div}_Q \left[w_{iP}^{jQ}\, \mathfrak{K}_{iP}^{jQ} - kT \operatorname{grad}_Q w_{iP}^{jQ}\right] - \operatorname{div}_Q \left(w_{iP}^{jQ},\ \mathfrak{i}\,(v_0 + b\,(z_Q - z_P))\right) \\ &- \frac{1}{\varrho_i} \operatorname{div}_P \left[w_{jQ}^{iP}\, \mathfrak{K}_{jQ}^{iP} - kT \operatorname{grad}_P w_{jQ}^{iP}\right] - \operatorname{div}_P \left(w_{jQ}^{iP},\ \mathfrak{i} v_0\right).\end{aligned} \tag{4}$$

Dabei ist $w_{iP}^{jQ} = w_{jQ}^{iP}$, wie man aus der Definition der Verteilungsfunktionen leicht erkennt[1]).

Für unser Problem haben wir es mit einem stationären Fall zu tun; folglich ist

$$\frac{\partial w_{iP}^{jQ}}{\partial t} = 0 ;$$

ferner ist:

$$\mathfrak{K}_{iP}^{jQ} = -\, e_j \operatorname{grad}_Q \psi_{iP}^{Q} \tag{5}$$

$$\mathfrak{K}_{jQ}^{iP} = -\, e_i \operatorname{grad}_P \psi_{jQ}^{P} . \tag{5'}$$

Hierin bedeutet ψ_{iP}^{Q} das Potential, welches die Ionenatmosphäre des i-Ions an der Stelle des j-Ions hervorruft; ähnlich ist ψ_{jQ}^{P} das Potential, welches von der Ionenwolke des j-Ions herrührt, an der Stelle des i-Ions.

Diese beiden Potentiale müssen den Poissonschen partiellen Differentialgleichungen genügen:

$$\operatorname{div}_Q \operatorname{grad}_Q \psi_{iP}^{Q} = -\frac{4\pi}{D} \sum_j n_{iP}^{jQ} e_j = -\frac{4\pi}{n_i D} \sum_j w_{iP}^{jQ} e_j \tag{6}$$

$$\operatorname{div}_P \operatorname{grad}_P \psi_{jQ}^{P} = -\frac{4\pi}{D} \sum_i n_{jQ}^{iP} e_i = -\frac{4\pi}{n_j D} \sum_i w_{jQ}^{iP} e_i . \tag{6'}$$

Hierin ist die Zahl der Ionen der Sorte j im cm³, welche in der Umgebung eines i-Ions liegen, mit n_{iP}^{jQ} und die Zahl der betreffenden i-Ionen pro cm³ in der Umgebung eines j-Ions mit n_{jQ}^{iP} bezeichnet. Diese sind nach (6) und (6') mit den entsprechenden Verteilungsfunktionen verknüpft. D bedeutet die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Betrachten wir den Spezialfall eines homogenen stromlosen Elektrolyten und ist $v_0 = b = 0$, so gilt nach (3, 3') u. (5, 5')

$$-\, w_{iP}^{jQ}\, e_j \operatorname{grad}_Q \psi_{iP}^{Q} - kT \operatorname{grad}_Q w_{iP}^{jQ} = 0 \tag{7}$$

$$-\, w_{jQ}^{iP}\, e_i \operatorname{grad}_P \psi_{jQ}^{P} - kT \operatorname{grad}_P w_{jQ}^{iP} = 0 . \tag{7'}$$

Diese Gleichungen können wir sofort integrieren und erhalten für die Verteilungsfunktionen:

$$w_{iP}^{jQ} = n_i n_j e^{-\frac{e_j \psi_{iP}^{Q}}{kT}} \tag{8}$$

$$w_{jQ}^{iP} = n_i n_j e^{-\frac{e_i \psi_{jQ}^{P}}{kT}} . \tag{8'}$$

Dabei ist die multiplikative Konstante $n_i n_j$ so bestimmt, daß in weiter Entfernung vom zentralen Ion die regellose, der vorgegebenen Dichte entsprechende, Verteilung herauskommt. Es entstehen zwei

[1]) Zur näheren Orientierung vgl. die l. c. zitierte Arbeit von P. Debye und H. Falkenhagen S. 402 und 403.

Ausdrücke, für welche einmal $e_j \psi_{iP}^{Q}$ und zweitens $e_i \psi_{jQ}^{P}$ maßgebend sind. Unsere Approximation gilt nur soweit, wie die beiden Ausdrücke (8) und (8′) übereinstimmen, was bei genügend kleinen Konzentrationen der Fall ist. Denn dann ist das in der Umgebung eines Ions bestehende Potential seiner Ladung direkt proportional und hängt nur noch von der Entfernung r des i-Ions vom j Ion ab. Setzt man nämlich

$$\psi_{iP}^{Q} = e_i g(r) \tag{9}$$

$$\psi_{jQ}^{P} = e_j g(r), \tag{9'}$$

so entsteht nach den Poissonschen Gleichungen (6) und (6′) vermöge (9) und (9′), wenn man in (8) und (8′) die Exponentialfunktionen durch ihre zwei ersten Glieder ersetzt, für $g(r)$ die zuerst von P. Debye und E. Hückel[1]) zugrundegelegte Differentialgleichung

$$\Delta g(r) = \frac{4\pi}{DkT} \sum_j n_j e_j^2 g(r) = \varkappa^2 g(r). \tag{10}$$

Sie hat bei Vernachlässigung des Ionendurchmessers die bekannte zuerst von P. Debye und E. Hückel benutzte Lösung

$$g(r) = \frac{e^{-\varkappa r}}{Dr}. \tag{11}$$

Damit gilt für die Potentiale ψ_{iP}^{Q} bzw. ψ_{jQ}^{P}:

$$\psi_{iP}^{Q} = \frac{e_i e^{-\varkappa r}}{Dr} \tag{12}$$

$$\psi_{jQ}^{P} = \frac{e_j e^{-\varkappa r}}{Dr} \tag{12'}$$

und die Verteilungsfunktionen nehmen für unseren Spezialfall die Form an

$$w_{iP}^{jQ} = w_{jQ}^{iP} = n_i n_j \left(1 - \frac{e_i e_j}{DkT} \frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right). \tag{13}$$

Dieser Ausdruck ist bekanntlich für die Thermodynamik elektrolytischer Lösungen von größter Wichtigkeit geworden.

Wir benötigen die Formel (13) für später und haben sie daher hier noch einmal kurz abgeleitet. Wir kehren jetzt wieder zu den allgemeinen Überlegungen zurück. Zur Vereinfachung der Schreibweise setzen wir in (4)

$$w_{iP}^{jQ} = w_{jQ}^{iP} = f_{ij}. \tag{14}$$

Vermöge (5) (5′) (6) (6′) geht (4) dann über in

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{ij}}{\partial t} = {} & \frac{1}{\varrho_j}\left[kT\Delta_Q f_{ij} - \frac{4\pi n_j e_j}{D}\sum_p f_{ip}\, e_p\right] - \operatorname{div}_Q\left(f_{ij},\ \mathrm{i}\,(v_0 + b(z_Q - z_P))\right) \\ & + \frac{1}{\varrho_i}\left[kT\Delta_P f_{ij} - \frac{4\pi n_i e_i}{D}\sum_p f_{pj}\, e_p\right] - \operatorname{div}_P\left(f_{ij},\ \mathrm{i}\, v_0\right). \end{aligned} \tag{15}$$

Führen wir jetzt die relativen Koordinaten

$$x = x_Q - x_P, \qquad y = y_Q - y_P, \qquad z = z_Q - z_P \tag{16}$$

ein und setzen

$$f_{ij}(x_Q - x_P,\ y_Q - y_P,\ z_Q - z_P) = F_{ij}(x,\ y,\ z). \tag{17}$$

so gilt

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{ij}}{\partial x_Q} &= \frac{\partial F_{ij}}{\partial x}, & \frac{\partial f_{ij}}{\partial x_P} &= -\frac{\partial F_{ij}}{\partial x}, \\ \frac{\partial^2 f_{ij}}{\partial x_Q^2} &= \frac{\partial^2 F_{ij}}{\partial x^2}, & \frac{\partial^2 f_{ij}}{\partial x_P^2} &= \frac{\partial^2 F_{ij}}{\partial x^2}. \end{aligned} \tag{18}$$

Damit entsteht aus (15) das System der partiellen Differentialgleichungen

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{ij}}{\partial t} = {} & kT\left(\frac{1}{\varrho_i} + \frac{1}{\varrho_j}\right)\Delta F_{ij} - \frac{4\pi}{D}\left[\frac{n_i e_i}{\varrho_i}\sum_p e_p F_{pj} + \frac{n_j e_j}{\varrho_j}\sum_p e_p F_{ip}\right] \\ & - \operatorname{div}\left(F_{ij},\ \mathrm{i}\,(v_0 + bz)\right) + \operatorname{div}\left(F_{ij},\ \mathrm{i}\, v_0\right). \end{aligned} \tag{19}$$

1) P. Debye und E. Hückel, Physik. Zeitschr. **24**, 185, 305, 1923.

Nun ist, wenn $\mathfrak{A}$ ein Vektor, φ ein Skalar ist

$$\operatorname{div}(\varphi, \mathfrak{A}) = \varphi \operatorname{div} \mathfrak{A} + \mathfrak{A} \Delta \varphi .$$

Wenden wir diese Formel auf

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{i}(v_0 + bz); \quad \varphi = F_{ij}$$

an, so ergibt sich für die Verteilungsfunktionen F_{ij} folgendes Differentialgleichungensystem:

$$\frac{\partial F_{ij}}{\partial t} = kT\left(\frac{1}{\varrho_i} + \frac{1}{\varrho_j}\right)\Delta F_{ij} - \frac{4\pi}{D}\left[\frac{n_i e_i}{\varrho_i}\sum_p e_p F_{pj} + \frac{n_j e_j}{\varrho_j}\sum_p e_p F_{ip}\right] - bz\frac{\partial F_{ij}}{\partial x}. \tag{20}$$

Da wir es bei unserem Problem stets mit dem stationären Fall zu tun haben $\left(\frac{\partial F_{ij}}{\partial t} = 0\right)$, liegen dem folgenden die Gleichungen

$$kT\left(\frac{1}{\varrho_i} + \frac{1}{\varrho_j}\right)\Delta F_{ij} - \frac{4\pi}{D}\left[\frac{n_i e_i}{\varrho_i}\sum_p e_p F_{pj} + \frac{n_j e_j}{\varrho_j}\sum_p e_p F_{ip}\right] = bz\frac{\partial F_{ij}}{\partial x} \tag{21}$$

zugrunde.

Für $b = 0$ hatten wir die Lösung dieses Gleichungskomplexes schon abgeleitet und schreiben sie als Nullösung nach (13) in der Form:

$$\begin{aligned} F_{11}^0 &= n_1^2\left(1 - \frac{e_1^2}{DkT}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right), \\ F_{22}^0 &= n_2^2\left(1 - \frac{e_2^2}{DkT}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right), \\ F_{12}^0 &= F_{21}^0 = n_1 n_2\left(1 - \frac{e_1 e_2}{DkT}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right). \end{aligned} \tag{22}$$

Für kleine b werden nun die Abweichungen von der Nullösung sehr gering sein und wir dürfen daher setzen:

$$F_{ij} = F_{ij}^0 + G_{ij}. \tag{23}$$

Dabei sind die G_{ij} als klein gegenüber den F_{ij}^0 zu denken.

Wir lösen folglich das Problem der inneren Reibung in erster Näherung, wenn wir (23) in (21) substituieren, also fernerhin das folgende Gleichungssystem benutzen:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{2kT}{\varrho_1}\Delta G_{11} - \frac{4\pi n_1 e_1}{D\varrho_1}(e_1 G_{11} + e_2 G_{21}) - \frac{4\pi n_1 e_1}{D\varrho_1}(e_1 G_{11} + e_2 G_{12}) = zb\frac{\partial F_{11}^0}{\partial x} \\ &\frac{2kT}{\varrho_2}\Delta G_{22} - \frac{4\pi n_2 e_2}{D\varrho_2}(e_1 G_{12} + e_2 G_{22}) - \frac{4\pi n_2 e_2}{D\varrho_2}(e_1 G_{21} + e_2 G_{22}) = zb\frac{\partial F_{11}^0}{\partial x} \\ &\left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}\right)kT\Delta G_{12} - \frac{4\pi n_1 e_1}{D\varrho_1}(e_1 G_{12} + e_2 G_{22}) - \frac{4\pi n_2 e_2}{D\varrho_2}(e_1 G_{11} + e_2 G_{12}) = -zb\frac{\partial F_{11}^0}{\partial x} \\ &\left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}\right)kT\Delta G_{21} - \frac{4\pi n_2 e_2}{D\varrho_2}(e_1 G_{11} + e_2 G_{21}) - \frac{4\pi n_1 e_1}{D\varrho_1}(e_1 G_{21} + e_2 G_{22}) = -zb\frac{\partial F_{11}^0}{\partial x}. \end{aligned}\right| \tag{24}$$

Denn es gilt nach (22)

$$\frac{\partial F_{22}^0}{\partial x} = \frac{\partial F_{11}^0}{\partial x}; \qquad \frac{\partial F_{12}^0}{\partial x} = \frac{\partial F_{21}^0}{\partial x} = -\frac{\partial F_{11}^0}{\partial x}. \tag{25}$$

Von diesem System (24) muß man sich Lösungen zu verschaffen suchen. Führen wir Polarkoordinaten ein

$$\begin{aligned} x &= r\sin\vartheta\sin\varphi \\ y &= r\sin\vartheta\cos\varphi \\ z &= r\cos\vartheta \end{aligned} \tag{26}$$

so wird

$$bz\frac{\partial F_{11}^0}{\partial x} = br\frac{dF_{11}^0}{dr}\cos\vartheta\sin\vartheta\sin\varphi. \tag{27}$$

Es gelingt daher sofort eine Separation nach den Winkeln ϑ und φ, indem man setzt

$$G_{ik} = R_{ik}(r)\, S(\vartheta, \varphi), \tag{28}$$

worin $S(\vartheta, \varphi)$ proportional zu $\cos\vartheta \sin\vartheta \sin\varphi$ sein muß, somit eine bestimmte Kugelfunktion zweiter Ordnung repräsentiert. Es ist nämlich

$$S(\vartheta,\varphi) = r^3 \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x \partial z} = 3\cos\vartheta \sin\vartheta \sin\psi . \tag{29}$$

Aus der Theorie der Kugelfunktionen weiß man, daß S die Beziehung erfüllt:

$$2(2+1)S + \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta} S\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 S}{\partial\varphi^2} = 0 . \tag{30}$$

Andererseits ist:

$$\Delta(R_{ik}S) = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}(R_{ik}S)\right) + \frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta}(R_{ik}S)\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2(R_{ik}S)}{\partial\varphi^2} . \tag{31}$$

Vermöge (30) wird dieser Ausdruck:

$$\Delta(R_{ik}S) = \frac{1}{r^2} S \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d}{dr} R_{ik}\right) - \frac{6S}{r^2} R_{ik} . \tag{31'}$$

Folglich ist die Separation nach den Variablen r, ϑ, φ gelungen und die R_{ik} haben nach (24) (28) (31') den gewöhnlichen Differentialgleichungen zu genügen:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{2kT}{\varrho_1}\left\{\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{11}}{dr}\right) - \frac{6R_{11}}{r^2}\right\} - \frac{4\pi n_1 e_1}{D\varrho_1}(e_1R_{11}+e_2R_{21}) - \frac{4\pi n_1 e_1}{D\varrho_1}(e_1R_{11}+e_2R_{12}) = \frac{b}{3} r \frac{dF_{11}^0}{dr}\\
&\frac{2kT}{\varrho_2}\left\{\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{22}}{dr}\right) - \frac{6R_{22}}{r^2}\right\} - \frac{4\pi n_2 e_2}{D\varrho_2}(e_1R_{12}+e_2R_{22}) - \frac{4\pi n_2 e_2}{D\varrho_2}(e_1R_{21}+e_2R_{22}) = \frac{b}{3} r \frac{dF_{11}^0}{dr}\\
&\left(\frac{1}{\varrho_1}+\frac{1}{\varrho_2}\right)kT\left\{\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{12}}{dr}\right) - \frac{6R_{12}}{r^2}\right\} - \frac{4\pi n_1 e_1}{D\varrho_1}(e_1R_{12}+e_2R_{22})\\
&\qquad - \frac{4\pi n_2 e_2}{D\varrho_2}(e_1R_{11}+e_2R_{12}) = -\frac{b}{3} r \frac{dF_{11}^0}{dr}\\
&\left(\frac{1}{\varrho_1}+\frac{1}{\varrho_2}\right)kT\left\{\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{21}}{dr}\right) - \frac{6R_{21}}{r^2}\right\} - \frac{4\pi n_2 e_2}{D\varrho_2}(e_1R_{11}+e_2R_{21})\\
&\qquad - \frac{4\pi n_1 e_1}{D\varrho_1}(e_1R_{21}+e_2R_{22}) = -\frac{b}{3} r \frac{dF_{11}^0}{dr} .
\end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Führen wir die Abkürzungen ein

$$\left.\begin{aligned}
\frac{4\pi n_1 e_1^2}{DkT} &= \varkappa_1^2\\
\frac{4\pi n_2 e_2^2}{DkT} &= \varkappa_2^2\\
\frac{1}{\varrho_1} = u_1 ; \quad \frac{1}{\varrho_2} &= u_2 ,
\end{aligned}\right\} \tag{33}$$

so lassen sich die Gleichungen (32) auf die folgende einfachere Form bringen:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{11}}{dr}\right) - \frac{6R_{11}}{r^2} - \varkappa_1^2 R_{11} + \frac{\varkappa_2^2}{2}(R_{21}+R_{12}) = \frac{br}{6kTu_1}\frac{dF_{11}^0}{dr}\\
&\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{22}}{dr}\right) - \frac{6R_{22}}{r^2} - \varkappa_2^2 R_{22} + \frac{\varkappa_1^2}{2}(R_{12}+R_{21}) = \frac{br}{6kTu_2}\frac{dF_{11}^0}{dr}\\
&\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{12}}{dr}\right) - \frac{6R_{12}}{r^2} - [\varkappa_1^2 R_{12} - \varkappa_2^2 R_{22}]\frac{u_1}{u_1+u_2}\\
&\qquad - [\varkappa_2^2 R_{12} - \varkappa_1^2 R_{11}]\frac{u_2}{u_1+u_2} = -\frac{b}{3kT}\frac{r}{u_1+u_2}\frac{dF_{11}^0}{dr}\\
&\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{21}}{dr}\right) - \frac{6R_{21}}{r^2} - [\varkappa_2^2 R_{21} - \varkappa_1^2 R_{11}]\frac{u_2}{u_1+u_2}\\
&\qquad - [\varkappa_1^2 R_{21} - \varkappa_2^2 R_{22}]\frac{u_1}{u_1+u_2} = -\frac{b}{3kT}\frac{r}{u_1+u_2}\frac{dF_{11}^0}{dr} .
\end{aligned}\right\} \tag{34}$$

Unsere nächste Aufgabe besteht darin, daß wir uns von diesem Gleichungssystem Lösungen verschaffen, die für unser Problem der inneren Reibung von Wichtigkeit sind. Es geschieht das in der Weise, daß man zunächst das homogene Gleichungssystem für sich behandelt und über deren Lösungen noch eine spezielle Lösung des inhomogenen Systems superponiert.

§ 3. Behandlung des homogenen Gleichungssystems.

Wir setzen zunächst die rechten Seiten des Gleichungssystems (34) Null und haben die Aufgabe, von dem folgenden homogenen System gewöhnlicher Differentialgleichungen die allgemeinste Lösung zu finden:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{11}}{dr}\right)-\frac{6R_{11}}{r^2}-\varkappa_1^2R_{11}+\frac{\varkappa_2^2}{2}(R_{21}+R_{12})=0\\
&\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{22}}{dr}\right)-\frac{6R_{22}}{r^2}-\varkappa_2^2R_{22}+\frac{\varkappa_1^2}{2}(R_{12}+R_{21})=0\\
&\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{12}}{dr}\right)-\frac{6R_{12}}{r^2}-[\varkappa_1^2R_{12}-\varkappa_2^2R_{22}]\frac{u_1}{u_1+u_2}-[\varkappa_2^2R_{12}-\varkappa_1^2R_{11}]\frac{u_2}{u_1+u_2}=0\\
&\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{21}}{dr}\right)-\frac{6R_{21}}{dr}-[\varkappa_2^2R_{21}-\varkappa_1^2R_{11}]\frac{u_2}{u_1+u_2}-[\varkappa_1^2R_{21}-\varkappa_2^2R_{22}]\frac{u_1}{u_1+u_2}=0.
\end{aligned}\right\}\quad(35)$$

Aus den beiden letzten Gleichungen folgt $R_{21}=R_{12}$; wenn $R_{11}=R_{22}=0$ sind, kann $R_{21}=-R_{12}$ sein, es bleiben also für die Funktion R_{11}, R_{22} und R_{12} die drei ersten Gleichungen übrig. Es gelingt leicht, auf folgendem Wege zur Lösung zu gelangen:

Setzt man

$$R_{ik}=a_{ik}\left[\frac{d^2\frac{e^{-\alpha r}}{r}}{dr^2}-\frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{-\alpha r}}{r}}{dr}\right]\quad(36)$$

bzw.

$$R_{ik}=b_{ik}\left[\frac{d^2\frac{e^{\alpha r}}{r}}{dr^2}-\frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{\alpha r}}{r}}{dr}\right]\quad(36')$$

worin a_{ik} bzw. b_{ik} Konstante bedeuten, so genügen diese Funktionen R_{ik} der Gleichung:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{ik}}{dr}\right)-\frac{6R_{ik}}{r^2}-\alpha^2R_{ik}=0\quad(37)$$

Substituiert man (36) in (35), so entsteht folgendes System von drei linearen Gleichungen, denen die a_{ik} bzw. b_{ik} zu genügen haben. Wir schreiben es nur für die a_{ik} auf; für die b_{ik} gilt es ebenfalls.

$$\left.\begin{aligned}
&a_{11}(\alpha^2-\varkappa_1^2)+\frac{\varkappa_2^2}{2}(a_{21}+a_{12})=0\\
&a_{22}(\alpha^2-\varkappa_2^2)+\frac{\varkappa_1^2}{2}(a_{12}+a_{21})=0\\
&a_{12}\left(\alpha^2-\frac{\varkappa_1^2u_1+\varkappa_2^2u_2}{u_1+u_2}\right)+a_{22}\frac{\varkappa_2^2u_1}{u_1+u_2}+a_{11}\frac{\varkappa_1^2u_2}{u_1+u_2}=0.
\end{aligned}\right\}\quad(38)$$

Damit dieses Gleichungssystem (38) Lösungen besitzt, ist es erforderlich, daß die Determinante ihrer Koeffizienten verschwindet. Dies liefert für α^2 die drei Wurzeln:

$$\left.\begin{aligned}
\alpha_1^2&=0\\
\alpha_2^2&=\varkappa_1^2+\varkappa_2^2=\varkappa^2\\
\alpha_3^2&=\frac{u_1\varkappa_1^2+u_2\varkappa_2^2}{u_1+u_2}.
\end{aligned}\right\}\quad(39)$$

Wir bemerken noch, daß für die Onsager-Wurzel α_3^2 aus dem Gleichungssystem (38) für die Konstanten a_{ik} bzw. b_{ik} folgt:

$$\left.\begin{aligned}
a_{11}&=a_{22}=0 & a_{12}&=-a_{21}\\
b_{11}&=b_{22}=0 & b_{12}&=-b_{21},
\end{aligned}\right\}\quad(40)$$

während hingegen für die anderen Wurzeln o und $\varkappa^2$ resultiert:

$$\begin{aligned} a_{12} &= a_{21} \\ a_{11} &= -\frac{\varkappa_2^2}{\alpha^2 - \varkappa_1^2} a_{12} \\ a_{22} &= -\frac{\varkappa_1^2}{\alpha^2 - \varkappa_2^2} a_{12}, \end{aligned} \tag{41}$$

worin α^2 die Werte o bzw. $\varkappa^2$ annehmen kann. Da uns die elektrische Dichte in der Nähe des hervorgehobenen Ions interessiert, ist es nützlich, noch die Reihenentwicklung für R_{ik} anzugeben; sie lautet:

$$R_{ik} = a_{ik}\left\{\frac{3}{r^3} - \frac{1}{2}\frac{\alpha^2}{r} + \alpha^4 r\left(\frac{1}{2} - \frac{3}{3!} + \frac{3}{4!}\right) - \alpha^5 r^2\left(\frac{1}{3!} - \frac{3}{4!} + \frac{3}{5!}\right) + \cdots\right\} \tag{42}$$

Die Lösungen (36′) mit den Konstanten δ_{ik} spielen für uns keine Rolle, da sie im Unendlichen eine unendliche große elektrische Dichte zur Folge haben, wovon keine Rede sein kann.

Wir müssen uns jetzt eine spezielle Lösung des inhomogenen Gleichungssystems (34) verschaffen, wollen jedoch zur Vereinfachung des Problems dieser Notiz den Spezialfall der Ionen mit gleicher Beweglichkeit und entgegengesetzt gleicher Ladung weiterhin zugrundelegen. Es ist beabsichtigt, in einer späteren Mitteilung auch den allgemeinen Fall zu behandeln.

§ 4. Speziallösung des inhomogenen Gleichungssystems für den Spezialfall von Ionen mit gleicher Beweglichkeit und entgegengesetzt gleicher Ladung.

Führen wir für unseren speziellen Fall

$$\begin{aligned} e_1 &= -e_2 = e \\ u_1 &= u_2 = u \end{aligned} \tag{43}$$

in das Gleichungssystem (34) ein, so werden die vier Gleichungen identisch, wenn man setzt:

$$\begin{aligned} R_{11} &= R_{22} = R \\ R_{21} &= R_{12} = -R. \end{aligned} \tag{44}$$

R hat der Differentialgleichung

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) - \frac{6R}{r^2} - \varkappa^2 R = \frac{b}{6kTu} r \frac{dF_{11}^0}{dr} \tag{45}$$

zu genügen.

Es ist nun sehr leicht, vermöge der Methode der Variation der Konstanten von dieser inhomogenen Gleichung (45) eine spezielle Lösung aufzufinden. Wir wollen gleich das Resultat der Rechnung angeben, welches man durch Einsetzen von R in (45) leicht verifiziert. Für R findet sich:

$$\begin{aligned} R = -\frac{b}{6kTu}\frac{n^2e^2}{DkT}\frac{1}{2\varkappa^5}\cdot\Bigg[&\left(\frac{d^2\frac{e^{\varkappa r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{\varkappa r}}{r}}{dr}\right)\cdot e^{-2\varkappa r}\left(\frac{9}{4}\varkappa + \frac{\varkappa^2 r}{2} + \frac{3}{r}\right) \\ &- \left(\frac{d^2\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr}\right)\cdot\left(-\frac{\varkappa^3}{2}r^2 + 2\varkappa^2 r + \frac{3}{r}\right)\Bigg]. \end{aligned} \tag{46}$$

Hierfür können wir auch setzen

$$R = -\frac{b}{6kTu}\frac{n^2e^2}{DkT}\frac{1}{2\varkappa^5}\left[\varkappa^5\frac{re^{-\varkappa r}}{2} - \frac{15}{4}\frac{\varkappa^3 e^{-\varkappa r}}{r} - \frac{45}{4}\frac{\varkappa^2 e^{-\varkappa r}}{r^2} - \frac{45}{4}\frac{\varkappa e^{-\varkappa r}}{r^3}\right] \tag{46′}$$

Wir wollen noch für (46′) die Reihenentwicklung angeben, die wir später benötigen. R läßt sich in die folgende Reihe entwickeln:

$$R = -\frac{b}{6kTu}\frac{n^2e^2}{DkT}\frac{1}{2\varkappa^5}\left[-\frac{45}{4}\frac{\varkappa}{r^3} + \frac{15}{8}\frac{\varkappa^3}{r} + \frac{3}{96}\varkappa^5 r \ldots\right]. \tag{47}$$

§ 5. Berechnung der zusätzlichen elektrischen Dichte um das hervorgehobene Ion, die zufolge dem Geschwindigkeitsgradienten auftritt.

Wir haben jetzt alle Formeln in der Hand, um die elektrische Zusatzdichte um das hervorgehobene Ion zu berechnen, welche als Folge des linearen Geschwindigkeitsgefälles auftritt. Nennen

wir das zusätzliche Potential um das Ion (1): ψ_1 und das entsprechende Zusatzpotential um das Ion (2): ψ^2, so gilt nach (6) (6′) (14) (17) (23)

$$\begin{aligned} \Delta\psi_1 &= -\frac{4\pi}{n_1 D}[e_1 G_{11} + e_2 G_{12}] \\ \Delta\psi_2 &= -\frac{4\pi}{n_2 D}[e_1 G_{21} + e_2 G_{22}]\,. \end{aligned} \tag{48}$$

Folglich ist die elektrische Zusatzdichte P_1 um das Ion (1) bzw. die Dichte P_2 um das Ion (2):

$$\begin{aligned} P_1 &= \frac{1}{n_1}[e_1 G_{11} + e_2 G_{12}] \\ P_2 &= \frac{1}{n_2}[e_1 G_{21} + e_2 G_{22}]. \end{aligned} \tag{49}$$

In unserem Falle ist $e_1 = -e_2 = e$; $n_1 = n_2 = n$; folglich werden die zusätzlichen elektrischen Dichten:

$$\begin{aligned} P_1 &= \frac{e}{n}[G_{11} - G_{12}] \\ P_2 &= \frac{e}{n}[G_{21} - G_{22}]\,. \end{aligned} \tag{50}$$

Wir haben jetzt nur noch die Lösungen der homogenen Gleichungen (35) und die Speziallösung des inhomogenen Gleichungssystems (45) zusammenzusetzen; dabei ist zu bedenken, daß die elektrische Dichte an der Stelle des Zentralions nicht unendlich große Werte annehmen darf. Betrachten wir zunächst die Lösungen (36) des homogenen Systems. Für unseren Spezialfall lauten die drei Wurzeln nach (39)

$$\text{a)}\quad \alpha_1^2 = 0$$
$$\text{b)}\quad \alpha_2^2 = \varkappa^2$$
$$\text{c)}\quad \alpha_3^2 = \frac{\varkappa^2}{2}\,.$$

Für die ersten beiden Wurzeln α_1^2, α_2^2 ist nach (41)

$$a_{12} = a_{21}$$

$$a_{11} = a_{22} = -\frac{\varkappa^2 a_{12}}{2\alpha^2 - \varkappa^2}\,.$$

Damit wird

$$a_{11} - a_{12} = -\frac{a_{12}\alpha^2}{\alpha^2 - \frac{\varkappa^2}{2}}$$

bzw.

$$a_{21} - a_{22} = a_{12}\frac{\alpha^2}{\alpha^2 - \frac{\varkappa^2}{2}}\,.$$

Für die Wurzel α_1^2 ist demnach

$$a_{11} - a_{12} = a_{21} - a_{22} = 0,$$

während hingegen für die Wurzel α_2^2 gilt:

$$\begin{aligned} a_{11} - a_{12} &= -2a_{12} \\ a_{21} - a_{22} &= 2a_{12}. \end{aligned}$$

Damit wird für den Fall a) die elektrische Zusatzdichte Null, während sie für den Fall b) wird:

$$\begin{aligned} P_1' &= -\frac{2e}{n} a_{12}' \left[\frac{d^2\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr}\right] S \\ P_2' &= \frac{2e}{n} a_{12}' \left[\frac{d^2\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr}\right] S\,. \end{aligned} \tag{51}$$

Wir diskutieren jetzt den Fall c).
Hier ist zufolge (40)

$$P_1'' = -\frac{e}{n} a_{12}'' \left(\frac{d^2 \frac{e^{-\frac{\varkappa}{1\sqrt{2}} r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d \frac{e^{-\frac{\varkappa}{1\sqrt{2}} r}}{r}}{dr} \right) S$$

$$P_2'' = \frac{e}{n} a_{12}'' \left(\frac{d^2 \frac{e^{-\frac{\varkappa}{1\sqrt{2}} r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d \frac{e^{-\frac{\varkappa}{1\sqrt{2}} r}}{r}}{dr} \right) S. \tag{52}$$

Die gesamte elektrische Zusatzdichte um das Ion (1) ist demnach

$$P_1 = P_1' + P_1'' + P_1'''. \tag{53}$$

Hierin rührt P_1''' von der Speziallösung des inhomogenen Systems her und ist:

$$P_1''' = \frac{2e}{n} R S \tag{54}$$

R und S sind gemäß (46) (46') (47) und (29) bekannt.

Ähnlich ergibt sich für die zusätzliche Dichte um das Ion (2)

$$P_2 = P_2' + P_2'' + P_2''', \tag{55}$$

worin

$$P_2''' = -\frac{2e}{n} R S \tag{56}$$

bedeutet; P_1' bzw. P_2'' sind nach (51) bzw. (52) bekannt.

Benutzen wir für (51), (52) und (54) die Reihenentwicklungen (42) und (47), so ergeben sich für die zusätzlichen elektrischen Dichten um das Ion (1) bzw. (2):

$$P_1 = \left\{ -\frac{2e}{n} a_{12}' \left[\frac{3}{r^3} - \frac{1}{2} \frac{\varkappa^2}{r} + \cdots \right] - \frac{e}{n} a_{12}'' \left[\frac{3}{r^3} - \frac{1}{2} \frac{\varkappa^2}{2 \cdot r} \cdots \right] + \frac{2e}{n} a \left[-\frac{45}{4} \frac{\varkappa}{r^3} + \frac{15}{8} \frac{\varkappa^3}{r} \cdots \right] \right\} S$$

$$P_2 = -P_1. \tag{57}$$

Hierin ist zur Abkürzung gesetzt:

$$a = -\frac{b}{6kTu} \frac{n^2 e^2}{D k T} \frac{1}{2\varkappa^5}. \tag{58}$$

Damit nun in der Nähe des hervorgehobenen Ions keine unendlich große elektrische zusätzliche Ladungsdichte auftreten kann, sind die Koeffizienten in (57) so zu bestimmen, daß die Faktoren von $\frac{1}{r}$ bzw. $\frac{1}{r^3}$ verschwinden. Folglich müssen die folgenden zwei Gleichungen erfüllt sein:

$$-\frac{2e}{n} a_{12}' - \frac{e}{n} a_{12}'' - \frac{2e}{n} a \frac{15}{4} \varkappa = 0$$

$$\frac{e}{n} a_{12}' \varkappa^2 + \frac{e}{n} a_{12}'' \frac{\varkappa^2}{4} + \frac{2e}{n} a \frac{15}{8} \varkappa^3 = 0. \tag{59}$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt aber sofort:

$$a_{12}'' = 0$$

$$a_{12}' = -a \frac{15}{4} \varkappa. \tag{60}$$

Die zusätzliche elektrische Dichte um das Ion (1) wird demnach vermöge (57) und (60)

$$P_1 = \frac{2e}{n} S \left[R + \frac{15}{4} a \varkappa \left(\frac{d^2 \frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d \frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr} \right) \right] \tag{61}$$

Hierin ist nach (29) und (46′) $S = 3\cos\vartheta\sin\vartheta\sin\varphi$

$$R = a\left[\varkappa^5\frac{re^{-\varkappa r}}{2} - \frac{15}{4}\varkappa^3\frac{e^{-\varkappa r}}{r} - \frac{45}{4}\varkappa^2\frac{e^{-\varkappa r}}{r^2} - \frac{45}{4}\varkappa\frac{e^{-\varkappa r}}{r^3}\right]. \tag{62}$$

Nun ist

$$\frac{d^2\dfrac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\dfrac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr} = \varkappa^2\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + 3\varkappa\frac{e^{-\varkappa r}}{r^2} + 3\frac{e^{-\varkappa r}}{r^3}. \tag{63}$$

Oder der Ausdruck für die Elektrizitätsdichte P_1 wird nach (62) und (63)

$$P_1 = \frac{2e}{n}a\frac{\varkappa^5 re^{-\varkappa r}}{2}3\cos\vartheta\sin\vartheta\sin\varphi. \tag{64}$$

Führen wir hierin den Wert (58) für a ein, so resultiert für P_1:

$$P_1 = -\frac{e}{u}b\frac{re^{-\varkappa r}\varkappa^2}{32\pi kT}\sin\vartheta\cos\vartheta\sin\varphi. \tag{65}$$

§ 6. Berechnung des Zusatzkoeffizienten der inneren Reibung.

Die im vorhergehenden Paragraphen berechnete zusätzliche Elektrizitätsdichte der Ionenwolke, die zufolge dem linearen Gradienten der Geschwindigkeit auftritt, und durch (65) gegeben ist, hat als Folge eine Kraftwirkung parallel der x-Richtung. Es ist leicht, die scherende Kraftwirkung zu berechnen, welche von den rascher eilenden Ionen durch ein Quadratzentimeter, das senkrecht zum Gradienten der Geschwindigkeit gelegen ist, auf die langsameren Ionen ausgeübt wird. Diese Kraftwirkung ist proportional dem Geschwindigkeitsgefälle b, und der Proportionalitätsfaktor ist der Zusatzkoeffizient der inneren Reibung. Zuvor müssen wir jedoch die Kraft parallel der x-Richtung ausrechnen, welche auf das Centralion einwirkt, soweit nur die in Fig. 2 durch Schraffur angedeuteten Teile des Raumes wirksam sind; diese Kraft $H(h)$ parallel der x-Richtung ergibt sich aus der Elektrizitätsdichte P_1 zu

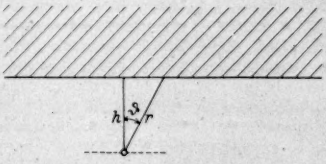


Fig. 2.

$$H(h) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{\cos\vartheta=1}^{\cos\vartheta=\frac{h}{r}} d\vartheta \int_h^\infty \frac{eP_1}{D}\sin^2\vartheta\sin\varphi\, dr. \tag{66}$$

Es ist leicht, dieses Integral (66) zu berechnen. Da P_1 nach (65) gegeben ist, findet sich als Resultat der Rechnung:

$$H(h) = -\frac{e^2 b\varkappa^2}{32DkTu}\Phi(h) \tag{67}$$

worin

$$\Phi(h) = \frac{1}{4\varkappa}\left[he^{-\varkappa h} + \frac{e^{-\varkappa h}}{\varkappa}\right] + \frac{1}{8}\left[h^2e^{-\varkappa h} - \varkappa h^3e^{-\varkappa h}\right] + \left[\frac{\varkappa^2h^4}{8} - \frac{h^3}{2}\right]\int_h^\infty \frac{e^{-\varkappa r}}{r}dr \tag{68}$$

ist.

Die Kraft, welche durch ein Quadratzentimeter, das senkrecht zum Geschwindigkeitsgefälle gelegen ist, übertragen wird, ist, wenn mit n die Zahl der Ionen einer Sorte in cm³ bezeichnet wird:

$$2\int_{h=0}^{\infty} n\,dh\,H(h). \tag{69}$$

Die Zwei rührt davon her, daß sowohl die positiven wie negativen Ionen mit ihren verdrückten zugehörigen Ionenwolken zu berücksichtigen sind. Auch dieses Integral (69) kann man leicht berechnen, und als Ergebnis der Rechnung findet sich für die gesuchte Kraftübertragung:

$$2\cdot\frac{4}{15}\frac{1}{\varkappa}\frac{e^2b}{32\cdot kTDu}n. \tag{70}$$

Damit ist der Zusatzkoeffizient der inneren Reibung

$$\frac{1}{60}\frac{e^2}{kTDu}\frac{1}{\varkappa}\cdot n. \tag{71}$$

Bezeichnen wir also mit η_γ den Koeffizient der inneren Reibung bei der molaren Konzentration γ (in Mol pro Liter Lösung) und mit η_0 den Koeffizient der inneren Reibung für $\gamma = 0$ so ist nach (71)

$$\eta_\gamma - \eta_0 = \frac{e^2}{60 D k T u} \frac{1}{\varkappa} n . \tag{72}$$

Andererseits ist

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{1}{e} \sqrt{\frac{D k T}{\gamma}} \sqrt{\frac{1000}{8\pi N}} \tag{73}$$

$$n = \frac{N}{1000} \gamma$$

$$(N = 6{,}06 \times 10^{23})$$

folglich wird

$$\eta_\gamma - \eta_0 = \frac{e}{60 u \sqrt{D k T}} \sqrt{\frac{N}{8\pi \cdot 1000}} \sqrt{\gamma} . \tag{74}$$

Hierin ist

$$\sqrt{\frac{N}{8\pi \cdot 1000}} = 0{,}491 \times 10^{10} .$$

Oder für (74) können wir auch schreiben

$$\frac{\eta_\gamma}{\eta_0} = 1 + A' \sqrt{\gamma} , \tag{75}$$

worin

$$A' = \frac{e}{60 u \eta_0 \sqrt{D k T}} \times 0{,}491 \times 10^{10} \tag{76}$$

ist. Bezieht man alles auf die Äquivalentkonzentration μ, so wird

$$\frac{\eta_\mu}{\eta_0} = 1 + A \sqrt{\mu} \tag{77}$$

wobei

$$A = \frac{e}{60 \eta_0 u \sqrt{D k T z}} \times 0{,}491 \times 10^{10} \tag{78}$$

ist. z bedeutet hierin die Wertigkeit des Ions. Wählt man etwa als Beispiel KCl in Wasser bei einer Temperatur von 18° C, so kommt, da in diesem Falle

$$D = 81{,}3 \qquad T = 291$$

$$\varrho = 0{,}236 \times 10^{-8} \quad \text{also} \quad u = 4{,}25 \times 10^{8} \text{ c. g. s.}$$

und $\eta_0 = 0{,}0106$ ist, für

$$A = 0{,}0046$$

heraus.

Vergleicht man diesen Wert etwa mit dem, der in Tabelle (I) für KJ angegeben ist, so stimmen beide Werte der Größenordnung nach überein.

Es wäre sehr erwünscht, für KCl den genauen experimentellen Wert für A zu ermitteln, da unser theoretisch abgeleiteter Wert quantitativen Charakter besitzt. Hier kam es uns vor allem darauf an, zu zeigen, daß die in der Tabelle auf Seite 611 angegebenen A-Koeffizienten der Größenordnung nach richtig theoretisch herauskommen. Ein Blick auf die Formel (78) lehrt, daß auch die Temperaturabhängigkeit dem Sinne nach richtig von der Theorie wiedergegeben wird. Es wäre interessant, die Abhängigkeit von A von der Dielektrizitätskonstante D, die auch den allgemeinen Fall einfacher Elektrolyte das Gesetz (78): A proportional zu $\frac{1}{\sqrt{D}}$ erfüllt, experimentell zu untersuchen.

Damit ist die innere Reibung von elektrolytischen Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration vermöge der interionischen Coulombschen Kräfte in ihren wesentlichen Zügen für verdünnte Lösungen richtig gedeutet und die Erfassung des Wurzelgesetzes der inneren Reibung der Theorie gelungen. Auf den allgemeinen Fall gehen wir in einer folgenden Veröffentlichung ein.

Herr Dole war für kurze Zeit von New York herübergekommen, um seine experimentellen Resultate zu besprechen. Daraufhin wurde das Problem aufgenommen und in der oben auseinandergesetzten Weise im Physikalischen Institut der Universität Leipzig bearbeitet. Herrn Professor Debye möchten wir für seine freundliche Anteilnahme herzlich danken.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die dem einen von uns den Aufenthalt in Leipzig ermöglicht, sei an dieser Stelle ergebenst gedankt.

(Eingegangen 28. August 1929.)

Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten in gemischten Elektrolytlösungen und ihre Deutung im Sinne der Theorie von Debye, Hückel und Onsager.

Von K. Bennewitz, C. Wagner und K. Küchler.

I. Theoretischer Teil.

1. Allgemeines.

Nach den neueren Anschauungen ist für das Verhalten der sog. starken Elektrolyte in verdünnten Lösungen im wesentlichen die elektrostatische Wechselwirkung der Ionen maßgebend. Die exakte Grundlage hierfür ist von P. Debye und E. Hückel[1]) gegeben worden. Speziell für die dynamischen Erscheinungen, insbesondere für die elektrische Leitfähigkeit, ist diese Theorie im Anschluß an die letztgenannten Arbeiten von L. Onsager[2]) modifiziert worden.

Für die Änderung der Beweglichkeit eines Ions gegenüber dem Grenzwert bei unendlicher Verdünnung geben P. Debye und E. Hückel sowie L. Onsager zwei Ursachen an. Die erste liegt in den sog. „Ionenkräften", die zweite wird als „Elektrophorese" bezeichnet.

Nach den Vorstellungen von Debye und Hückel befinden sich infolge der interionischen elektrostatischen Anziehungs- und Abstoßungskräfte in der Nähe eines positiven Ions im zeitlichen Mittel mehr Anionen und weniger Kationen als der durchschnittlichen Konzentration der Lösung entspricht. Jedes Ion ist daher von einer „Ionenatmosphäre" umgeben, die im Falle des ruhenden Ions im zeitlichen Mittel kugelsymmetrische Form hat. Bewegt sich nun ein Ion infolge einer von außen wirkenden Kraft durch die Flüssigkeit, so wird das Verteilungsgleichgewicht im Vergleich zu einem ruhenden Ion gestört und kann durch die zwischen den Ionen wirkenden Kräfte nicht momentan wieder hergestellt werden. Dadurch wird die Verteilung der Ionen um das wandernde Ion herum in dem Sinne unsymmetrisch, daß ein dem angelegten Feld entgegengesetztes Potentialgefälle auftritt und damit eine Verringerung der Ionengeschwindigkeit. Diese verzögernde Kraft wird nun einerseits um so größer sein, je geringer die durchschnittliche Beweglichkeit der einzelnen Komponenten der Ionenatmosphäre ist. Aus diesem Grunde ist z. B. zu erwarten, daß die Beweglichkeit des Wasserstoffions in Gemischen von Salzsäure mit Kaliumchlorid kleiner ist, als in reiner Salzsäure, weil die durchschnittliche Beweglichkeit der Ionen in Salzsäure größer als in den Gemischen ist.

Andererseits ist folgendes zu beachten. Im stromdurchflossenen Elektrolyten wandern alle gleichartigen Ionen gleich schnell, befinden sich also zueinander in relativer Ruhe und werden sich deshalb in bezug auf ihre Beweglichkeit nicht beeinflußen. Dagegen wird die hemmende Wirkung der entgegengesetzt wandernden Ionen um so größer sein, je größer die relative Geschwindigkeit der Ionen gegeneinander ist. Diese beiden Effekte kompensieren sich in der Weise, daß die Beweglichkeit eines Ions in allen ungemischten binären Elektrolyten von gleicher Konzentration dieselbe ist.

Sind in einer Lösung gleichgeladene (in bezug auf Vorzeichen), aber verschieden schnell wandernde Ionenarten vorhanden, so kann man sich von dem gegenseitigen Einfluß der Ionen ein Bild machen, wenn man annimmt, die langsam wandernden Ionen ruhten und die schnelleren bewegten sich mit der Differenz der beiden Wanderungsgeschwindigkeiten durch sie hindurch. Dann müßten nach dem oben Gesagten z. B. in einem Gemisch von Salzsäure und Kaliumchlorid die schnelleren Wasserstoffionen eine Verzögerung durch die langsamen Kaliumionen erleiden, andererseits nach dem Prinzip der Gegenseitigkeit mitführende Kräfte auf die Kaliumionen ausüben.

In gemischten Elektrolytlösungen, sowie in Lösungen mit verschiedenwertigen Ionen wird nach Onsager (loc. cit. II, S. 287) die Beweglichkeitsverminderung auch von dem Verhältnis der Beweglichkeiten abhängig.

Zu den soeben geschilderten Erscheinungen kommt noch eine zweite, die Debye und Hückel als Elektrophorese bezeichnen. Die wandernden Ionen werden alle nach den hydrodynamischen Gesetzen für zähe Medien das Lösungsmittel mitschleppen. Da nun in der Nähe eines Ions sich mehr entgegengesetzt geladene und deshalb in umgekehrter Richtung wandernde Ionen befinden, so kann man die Wirkung des mitfließenden Lösungsmittels so auffassen, als ob sich das Ion nicht in einem ruhenden, sondern in einem ihm entgegenströmenden Lösungsmittel bewegt. Dadurch wird die effektive Geschwindigkeit des Ions vermindert. Dieser Effekt ist nach Onsager unabhängig von der Beweglichkeit der einzelnen Ionen und lediglich durch deren Wertigkeit und Konzentration bestimmt.

Um die Abhängigkeit eines Ions von der

---

1) Physik. Zeitschr. **24**, 185, 305, 1923. E. Hückel, Ergebnisse der exakten Naturwissensch., Bd. III, S. 199. Berlin 1924.

2) L. Onsager, Physik. Zeitschr. **27**, 388, 1926; **28**, 277, 1927. Diese beiden Arbeiten sollen im folgenden jeweils mit I und II zitiert werden.

Beweglichkeit der übrigen Ionen zu erkennen, scheint uns folgender Weg der beste zu sein. Man hält die Konzentration des zu untersuchenden Ions relativ niedrig und variiert den Hauptteil des Zusatzelektrolyten unabhängig von der ersten Ionenart systematisch hinsichtlich der Beweglichkeit seiner Komponenten.

Die Berechnung der Ionenbeweglichkeit ist nun von Onsager nur für einfache Elektrolytlösungen durchgeführt worden. Im folgenden wird zunächst eine Erweiterung der Onsagerschen Formeln auf Lösungen mit mehr als zwei Ionenarten gebracht.

2. Erweiterung der Onsagerschen Gleichungen für ternäre Ionengemische, in denen ein Bestandteil in sehr kleiner Menge vorhanden ist.

Die Rechnungen von Onsager über den Effekt der Ionenkräfte zerfallen in zwei Teile. Zunächst wird ein System von Differentialgleichungen für die Potentialverteilung in der Umgebung eines herausgegriffenen Ions in stromdurchflossenen Elektrolytlösungen aufgestellt. Dieses Problem ist in der zunächst in Frage kommenden ersten Annäherung für beliebig zusammengesetzte Gemische von Onsager bearbeitet worden. Die weitere Behandlung des entsprechenden Systems von Differentialgleichungen ist allerdings nur für Lösungen mit je einer Art von Kationen und Anionen durchgeführt worden. Der zweite Schritt der Onsagerschen Rechnungen besteht darin, aus der gefundenen Potentialverteilung die der primär angelegten äußeren Feldstärke entgegengesetzte Kraftwirkung der asymmetrischen Ionenatmosphäre und daraus die Geschwindigkeit bei vorgegebener äußerer Feldstärke zu berechnen. Letzter Teil ist ohne jede Schwierigkeit allgemein durchzuführen.

L. Onsager denkt sich zunächst das Potential ψ_j in der Umgebung eines herausgegriffenen Ions von der Sorte j in zwei Teile zerlegt, von denen der erste ψ_j^0 gleich dem Potential ohne äußeres Feld ist und daher nur von dem absolut gerechneten Abstand r von dem herausgegriffenen Ion abhängt. Hierzu kommt ein Störungsglied ψ_j', das nunmehr auch von der Richtung abhängt, also Funktion des als Vektor geschriebenen Abstandes $\mathfrak{r}$ ist. [L. Onsager loc. cit. II, Gleichung (17)]:

$$\psi_j(\mathfrak{r}) = \psi_j^0(r) + \psi_j'(\mathfrak{r}). \qquad (1)$$

Für $j = 1, 2, 3 \ldots$ (jedes in der Lösung vorhandene Ion) gibt sodann L. Onsager folgendes System von simultanen Differentialgleichungen an [L. Onsager loc. cit. II, Gleichung (29)]:

$$\left.\begin{aligned} &\Delta(\Delta\psi_j') - \frac{4\pi}{DkT}\sum_i \frac{n_i e_i^2 \omega_i}{\omega_i + \omega_j}\Delta\psi_j' \\ &\quad + \frac{4\pi}{DkT}\sum_i \frac{n_i e_i e_j \omega_j}{\omega_i + \omega_j}\Delta\psi_i' \\ &= \frac{4\pi}{DkT} X \sum_i \frac{e_i\omega_i - e_j\omega_j}{\omega_i + \omega_j}\frac{n_i e_i^2 e_j}{DkT}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right). \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Hierin bedeuten:

D = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels;

k = Boltzmannsche Konstante;

T = absolute Temperatur;

n_i = Zahl der Ionen der Sorte i in 1 cm³;

$e_i = z_i\varepsilon$ = Ladung des Ions von der Sorte i in absoluten elektrostatischen Einheiten;

ε = elektrische Elementarladung;

z_i = elektrische Wertigkeit der Ionen von der Sorte i (positiv für Kationen, negativ für Anionen)[1];

ω_i = reziproker Wert der Reibungskonstanten (proportional der Ionenbeweglichkeit l_i^0 bei unendlicher Verdünnung dividiert durch den absoluten Betrag der Wertigkeit z_i);

$\varkappa$ = charakteristische Größe der Debye-Hückelschen Elektrolyttheorie mit der Definition:

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi}{DkT}\sum_i n_i e_i^2;$$

x = Abstand von dem herausgegriffenen Ion in der Richtung des von außen angelegten Feldes (x-Richtung);

X = Stärke des von außen angelegten Feldes in der x-Richtung.

Für Lösungen mit nur zwei Arten von Ionen ist die Rechnung deshalb besonders einfach, weil gilt:

$$\psi_1' = \psi_2'. \qquad (3)$$

[L. Onsager loc. cit. II, Gleichung (31a)], so daß sich das in (2) vorliegende System von simultanen Differentialgleichungen auf eine einzige reduziert. Wir betrachten nunmehr ein Gemisch der Ionenarten 1, 2 und 3. Dabei sei vorausgesetzt, daß die Konzentration der Ionen der Sorte 3 klein gegenüber der Konzentration von 1 und 2 ist. Dann wird die Potentialverteilung in der Umgebung der Ionen der Sorte 1 und 2 durch Zusatz der Ionen 3 nicht wesentlich verändert, und wir können ohne weiteres für ψ_1' und

[1] Beim Vergleich mit den Onsagerschen Formeln beachte man, daß dort mit z_i der Absolutbetrag der Wertigkeit bezeichnet wird.

ψ_3' die Lösung für das Gemisch 1 + 2 verwenden. Das folgt auch ohne weiteres aus (2), weil für $j = 1$ und $j = 2$ alle Glieder, die das Ion 3 enthalten, mit n_3 multipliziert erscheinen und bei hinreichend kleinem n_3 zu vernachlässigen sind. Setzen wir in (2) $j = 3$, um die Potentialverteilung in der Umgebung eines Ions von der Sorte 3 zu berechnen, dann sind für $\Delta\psi_1'$ und $\Delta\psi_2'$ die von L. Onsager gegebenen Lösungen für das Gemisch 1 + 2 zu verwenden. So kann man die Kraftwirkung der asymmetrischen Ionenatmosphäre und damit die Ionenbeweglichkeit berechnen, wenn eine Elektrolytlösung 1 + 2 mit wenig 3 gegeben ist.

Für ψ_1' und ψ_2' gilt dann:

$$\psi_1' = \psi_2' = \frac{\varepsilon^2 z_1 z_2}{DkT} X \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1-e^{-\alpha\varkappa r}}{\alpha^2\varkappa^2 r} - \frac{1-e^{-\varkappa r}}{\varkappa^2 r}\right), \tag{4a}$$

wobei

$$\alpha^2 = \frac{z_1\omega_1 - z_2\omega_2}{(z_1 - z_2)(\omega_1 + \omega_2)}. \tag{4b}$$

[L. Onsager, loc. cit. II, Gleichung (38)].

Für $\Delta\psi_1'$ und $\Delta\psi_2'$ gilt:

$$\Delta\psi_1' = \Delta\psi_2' = X \frac{\varepsilon^2 z_1 z_2}{DkT} \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{e^{-\varkappa r}}{r} - \frac{e^{-\alpha\varkappa r}}{r}\right]. \tag{5}$$

[L. Onsager, loc. cit. II, S. 285.]

Wir führen diesen Ausdruck in (2) für $j = 3$ ein unter Unterschlagung der n_j enthaltenden Glieder. Ferner setzen wir:

$$n_1 z_1 \cong -n_2 z_2 = n, \tag{6}$$

was durch die Elektroneutralität gefordert wird; dann erhalten wir:

$$\begin{aligned} \Delta(\Delta\psi_3') &- \frac{4\pi\varepsilon^2 n}{DkT}\left(\frac{z_1\omega_1}{\omega_1+\omega_3} - \frac{z_2\omega_2}{\omega_2+\omega_3}\right)\Delta\psi_3' \\ &= \frac{4\pi\varepsilon^2 n}{DkT} X \frac{z_3\varepsilon^2}{DkT}\left\{\frac{(z_1\omega_1 - z_3\omega_3) z_1}{\omega_1+\omega_3}\right. \\ &- \frac{(z_2\omega_2 - z_3\omega_3) z_2}{\omega_2+\omega_3} - \frac{z_1 z_2 \omega_3}{\omega_1+\omega_3}\cdot\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \\ &\left. + \frac{z_1 z_2 \omega_3}{\omega_2+\omega_3}\cdot\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}\right\}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right) \\ &+ \frac{4\pi\varepsilon^2 n}{DkT} X \frac{\varepsilon^2 z_1 z_2 z_3}{DkT}\cdot\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \\ &\cdot\left(\frac{\omega_3}{\omega_1+\omega_3} - \frac{\omega_3}{\omega_2+\omega_3}\right)\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\alpha\varkappa r}}{r}\right). \end{aligned} \tag{7}$$

Um die entsprechenden Glieder zweckmäßig zusammenzufassen, setzen wir:

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi}{DkT}(n_1 e_1^2 + n_2 e_2^2) = \frac{4\pi n\varepsilon^2}{DkT}(z_1 - z_2) \tag{8a}$$

$$\Omega = \frac{z_1 z_2 \varepsilon^2}{DkT}\cdot X \tag{8b}$$

$$\beta_0^2 = \left(\frac{z_1\omega_1}{\omega_1+\omega_3} - \frac{z_2\omega_2}{\omega_2+\omega_3}\right)\frac{1}{z_1 - z_2} \tag{8c}$$

$$\begin{aligned} \beta_1 = \frac{z_3}{z_1 - z_2}\Bigg\{&\frac{(z_1\omega_1 - z_3\omega_3)(1-\alpha^2) - z_2\omega_3\alpha^2}{z_2(\omega_1+\omega_3)(1-\alpha^2)} \\ &- \frac{(z_2\omega_2 - z_3\omega_3)(1-\alpha^2) - z_1\omega_3\alpha^2}{z_1(\omega_2+\omega_3)(1-\alpha^2)}\Bigg\} \end{aligned} \tag{8d}$$

$$\beta_2 = \frac{z_3}{z_1 - z_2}\left\{\frac{\omega_3}{\omega_1+\omega_3} - \frac{\omega_3}{\omega_2+\omega_3}\right\}\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}. \tag{8e}$$

Gleichung (7) nimmt somit folgende Form an:

$$\begin{aligned} \Delta(\Delta\psi_3') - \beta_0^2\varkappa^2\Delta\psi_3' = \Omega\beta_1\varkappa^2\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right) \\ + \Omega\beta_2\varkappa^2\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\alpha\varkappa r}}{r}\right). \end{aligned} \tag{9}$$

Diese Gleichung hat ungefähr die gleiche Gestalt wie die entsprechende für einfache Elektrolyte bei Onsager [loc. cit. II, Gleichung (36)], nur daß dort auf der rechten Seite nur ein Glied steht[1]). In Analogie zu der dort gegebenen Lösung sei folgender Ansatz gemacht:

$$\begin{aligned} \psi_3' = \frac{\partial}{\partial x}\Bigg\{&C_1\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + C_2\frac{e^{-\alpha\varkappa r}}{r} + C_3\frac{e^{-\beta_0\varkappa r}}{r} \\ &+ C_1'\frac{e^{+\varkappa r}}{r} + C_2'\frac{e^{+\alpha\varkappa r}}{r} + C_3'\frac{e^{+\beta_0\varkappa r}}{r} \\ &+ \frac{C_4}{r} + C_5 r^2\Bigg\}. \end{aligned} \tag{10}$$

[L. Onsager, loc. cit. II, Gleichung (37)]

In dieser allgemeinen Lösung sind zunächst die Koeffizienten C_1', C_2', C_3' und C_5 gleich Null zu setzen, weil ψ_3' im Unendlichen verschwinden muß. Ferner folgt durch Einsetzen von (10) in die linke Seite von (9):

$$\begin{aligned} &C_1(\varkappa^4 - \varkappa^4\beta_0^2)\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right) \\ &+ C_2(\alpha^4\varkappa^4 - \alpha^2\beta_0^2\varkappa^4)\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\alpha\varkappa r}}{r}\right) \\ &= \Omega\varkappa^2\beta_1\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right) + \Omega\varkappa^2\beta_2\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\alpha\varkappa r}}{r}\right). \end{aligned} \tag{11}$$

Damit diese Gleichung aber für jedes x gilt,

1) Hierzu sei bemerkt, daß in (9) das letzte Glied verschwindet ($\beta_2 = 0$), wenn $\omega_1 = \omega_3$, d. h. wenn die Ionenbeweglichkeiten von 1 und 2 gleich sind wie z. B. bei *KCl*. Dann hat (9) dieselbe Form wie die entsprechende Gleichung für einfache Elektrolyte bei Onsager.

müssen die Koeffizienten von $\frac{\hat{c}}{\hat{c}x}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right)$ sowie von $\frac{\hat{c}}{\hat{c}x}\left(\frac{e^{-\alpha\varkappa r}}{r}\right)$ auf der linken und rechten Seite einander gleich sein:

$$C_1 = \frac{\Omega\beta_1}{\varkappa^2(1-\beta_0^2)}, \tag{11a}$$

$$C_2 = \frac{\Omega\beta_2}{\varkappa^2(\alpha^4-\alpha^2\beta_0^2)}. \tag{11b}$$

Die noch nicht bestimmten Koeffizienten C_3 und C_4 sind aus den Grenzbedingungen zu entnehmen. Es ist zunächst zu fordern, daß die zusätzliche Ladungsdichte ϱ' der Ionenatmosphäre auch für kleine r endlich bleibt [L. Onsager, loc. cit. II, S. 285], ebenso $\Delta\psi_3'$, weil nach der Poissonschen Gleichung:

$$\Delta\psi_3^0 + \Delta\psi_3' = -4\pi(\varrho^0+\varrho').$$

Das bedeutet aber:

$$C_1 + \alpha^2 C_2 + \beta_0^2 C_3 = 0, \tag{11c}$$

wie durch Reihenentwicklung von $\Delta\psi_3'$ und Nullsetzung des Koeffizienten von $\frac{\hat{c}}{\hat{c}x}\left(\frac{1}{r}\right)$ zu ersehen ist. Ebenso muß ψ_3', das nach (1) nur den durch das äußere Feld bedingten Störungsanteil des Potentials bedeutet, für kleine r endlich bleiben [L. Onsager, loc. cit. II, S. 285].
Also muß sein:

$$C_1 + C_2 + C_3 + C_4 = 0, \tag{11d}$$

wie man ebenfalls durch Reihenentwicklung von ψ_3' und Nullsetzung des Koeffizienten von $\frac{\hat{c}}{\hat{c}x}\left(\frac{1}{r}\right)$ erhält. Durch Einsetzen von (11a) und (11b) in (11c) und (11d) sind C_3 und C_4 zu berechnen, und hiermit nimmt die Gleichung (10) folgende Form an:

$$\psi_3' = \frac{-\Omega\beta_1}{\varkappa^2(1-\beta_0^2)}\frac{\hat{c}}{\hat{c}x}\left(\frac{1-e^{-\varkappa r}}{r}\right) - \frac{\Omega\beta_2}{\varkappa^2(\alpha^4-\alpha^2\beta_0^2)}\frac{\hat{c}}{\hat{c}x}\left(\frac{1-e^{-\alpha\varkappa r}}{r}\right) + \left[\frac{\Omega\beta_1}{\varkappa^2\beta_0^2(1-\beta_0^2)} + \frac{\alpha^2\Omega\beta_2}{\varkappa^2\beta_0^2(\alpha^4-\alpha^2\beta_0^2)}\right]\frac{\hat{c}}{\hat{c}x}\left(\frac{1-e^{-\beta_0\varkappa r}}{r}\right). \tag{12}$$

Nun entwickelt man die e-Potenzen in Reihen (bis zum $(\varkappa r)^3$-Glied) und erhält dann für die ersten nicht verschwindenden Glieder:

$$\psi_3' = \frac{-\varkappa\varkappa\Omega}{3}\left(\frac{\beta_1}{1+\beta_0}+\frac{\beta_2}{\alpha+\beta_0}\right). \tag{13}$$

Daraus berechnet sich analog wie bei L. Onsager [loc. cit. II, S. 285] die von der Ionenatmosphäre herrührende zusätzliche Feldstärke X_3' im Punke $r=0$ (Mittelpunkt des herausgegriffenen Ions) zu[1]):

$$\begin{aligned} X_3' &= -(\operatorname{grad}\psi_3)_{r=0} = -(\operatorname{grad}\psi_3')_{r=0} \\ &= \frac{\varkappa\Omega}{3}\left(\frac{\beta_1}{1+\beta_0}+\frac{\beta_2}{\alpha+\beta_0}\right) \\ &= \frac{\varepsilon^2 z_1 z_2 \varkappa}{3DkT} X\left(\frac{\beta_1}{1+\beta_0}+\frac{\beta_2}{\alpha+\beta_0}\right). \end{aligned} \tag{14}$$

Hierbei sind die α, β_0, β_1 und β_2 gemäß (4b), (8c), (8d) und (8e) allein durch die Wertigkeiten und die reziproken Reibungskonstanten bestimmt. Die mittlere Geschwindigkeit v_3 eines Ions beträgt daher[2]):

$$v_3 = \varepsilon\,|z_3|\,\omega_3(X+X_3') - \frac{|z_3|\,\varepsilon\varkappa}{6\pi\eta}X. \tag{15}$$

Das zweite Glied trägt dabei der sog. Elektrophorese Rechnung. Für die Beweglichkeit (Geschwindigkeit bei der Feldstärke 1 in absoluten elektrostatischen Einheiten) erhalten wir dementsprechend den Ausdruck:

$$u_3 = \frac{v_3}{X} = \varepsilon\,|z_3|\,\omega_3 + \frac{\varepsilon^3\varkappa z_1 z_2\,|z_3|\,\omega_3}{3DkT}\left(\frac{\beta_1}{1+\beta_0}+\frac{\beta_2}{\alpha+\beta_0}\right) - \frac{|z_3|\,\varepsilon\varkappa}{6\pi\eta}. \tag{16}$$

Im praktischen Maßsystem wird das Potentialgefälle in Volt/cm gerechnet und die Beweglichkeit als Leitfähigkeitsanteil pro Grammäquivalent. Wir führen gleichzeitig den Grenzwert l^0 der Beweglichkeit bei unendlicher Verdünnung in praktischen Einheiten gemessen ein. Dann erhalten wir für die Beweglichkeit $l_3^{(12)}$ des Ions 3 in der Lösung des Elektrolyten 12 gleichfalls in praktischen Einheiten gemessen:

$$l_3^{(12)} = l_3^0 + \frac{l_3^0\varepsilon^2\varkappa z_1 z_2}{3DkT}\left(\frac{\beta_1}{1+\beta_0}+\frac{\beta_2}{\alpha+\beta_0}\right) - \frac{\varepsilon z_3\varkappa\cdot 96500}{6\pi\eta\cdot 300}. \tag{17}$$

Da die reziproken Reibungskonstanten ω_i den Werten $\frac{l_i^0}{|z_i|}$ proportional sind, können wir ferner in den Formeln (4b) und (8c) bis (8e) für ω_i die Werte $\frac{l_i^0}{|z_i|}$ einsetzen.

Setzt man die numerischen Werte für ε^0 und wäßrige Lösung und führt gleichzeitig die Äquivalentkonzentration pro Liter c ein, so erhält man:

$$l_3^{(12)} = l_3^0 - A^{\mathrm{I}} l_3^{(12)} - A^{\mathrm{II}} l_3^{(12)}, \tag{18}$$

1) Man beachte, daß nach (1) $\psi_3 = \psi_3^0 + \psi_3'$ ist und ferner daß $(\operatorname{grad}\psi_3^0)_{r=0} = 0$.
2) (η = Viskosität des Lösungsmittels.)

wobei

$$\Delta^{\mathrm{I}} l_3^{(12)} = 0{,}540\, l_3^0 \,|\, z_1 \,|\, z_2 \,| \left(\frac{\beta_1}{1+\beta_0} + \frac{\beta_2}{\alpha+\beta_0} \right) \sqrt{(|\, z_1 \,| + |\, z_2 \,|)\, c}, \tag{18a}$$

$$\Delta^{\mathrm{II}} l_3^{(12)} = 17{,}85 \,|\, z_3 \,|\, \sqrt{(|\, z_1 \,| + |\, z_2 \,|)\, c}. \tag{18b}$$

Hierin bedeuten $\Delta^{\mathrm{I}} l_3^{(12)}$ die durch Ionenkräfte bewirkte Verminderung der Ionenbeweglichkeit im Vergleich zu unendlicher Verdünnung und ferner $\Delta^{\mathrm{II}} l_3^{(12)}$ die entsprechende Verminderung durch Elektrophorese.

Für die Beweglichkeit eines Ions in wäßriger Lösung einfacher Elektrolyte bei 18° gilt nach L. Onsager [loc. cit. II, S. 286 und 292] allgemein:

$$l_3^{(32)} = l_3^0 - \Delta^{\mathrm{I}} l_3^{(32)} - \Delta^{\mathrm{II}} l_3^{(32)} \tag{19}$$

$$\Delta^{\mathrm{I}} l_3^{(32)} = \frac{0{,}540 \cdot q \,|\, z_3 \,|\, z_2 \,|\, l_3^0}{1 + \sqrt{q}} \sqrt{(|\, z_3 \,| + |\, z_2 \,|)\, c} \tag{19a}$$

$$\Delta^{\mathrm{II}} l_3^{(32)} = 17{,}85 \,|\, z_3 \,|\, \sqrt{(|\, z_3 \,| + |\, z_2 \,|)\, c}; \tag{19b}$$

wobei ferner ist:

$$q = \frac{e_3\omega_3 - e_2\omega_2}{(e_3 - e_2)(\omega_3 + \omega_2)} = \frac{|\, z_3 \,|\, z_2 \,|\, (l_3^0 + l_2^0)}{(|\, z_3 \,| + |\, z_2 \,|)(|\, z_2 \,|\, l_3^0 + |\, z_3 \,|\, l_2^0)} \tag{19c}$$

3. Diskussion der abgeleiteten Formeln.

Die Abhängigkeit des Gliedes $\Delta^{\mathrm{I}} l_3^{(12)}$ in Gleichung (18a) von den Verhältnissen der Beweglichkeit bei gleichen z-Größen ist durch $\frac{\beta_1}{1+\beta_0} + \frac{\beta_2}{\alpha+\beta_0}$ gegeben.

Um einen Überblick über den Einfluß der Ionenkräfte auf ein Ion von der Sorte 3 in Lösung des Elektrolyten 12 zu geben, haben wir diesen Wert in Tabelle I zusammengestellt, wobei wir für das Verhältnis $\frac{l_1^0}{l_3^0}$ und $\frac{l_2^0}{l_3^0}$ extreme Werte angenommen haben. Man vergleiche nur die untereinander stehenden Zahlen, da nach (18a) für die Absolutgrößen von $\Delta^{\mathrm{I}} l_3^{(12)}$ noch z_2 explizit eingeht.

Tabelle I.

$\frac{l_1^0}{l_3^0}$	$\frac{l_2^0}{l_3^0}$	$\frac{\beta_1}{1+\beta_0} + \frac{\beta_2}{\alpha+\beta_0}$	
		$z_1 = 1$ $z_2 = -1$ $z_3 = 1$	$z_1 = 2$ $z_2 = -1$ $z_3 = 1$
0	0	1,000	0,500
0	1	0,708	0,380
0	∞	0,648	0,261
1	0	0,293[1]	0,093
1	1	0,293[1]	0,110
1	∞	0,293[1]	0,116
∞	0	− 0,060	− 0,316
∞	1	− 0,025	− 0,280
∞	∞	0,000	0,250

[1] Hier geht die Gleichung (18) in die für binäre Elektrolyte geltende Gleichung (19) über.

Man erkennt aus der Tabelle, daß die Wirkung der Ionenkräfte auf das Ion 3 mit wachsendem, $\frac{l_1^0}{l_3^0}$ abnimmt, ja sogar negativ werden kann, besonders in einer Lösung mit gleichgeladenen, aber höherwertigen schnell wandernden Ionen. Obgleich wir so extreme Werte für das Verhältnis $\frac{l_1^0}{l_3^0}$ nicht realisieren können (wir kommen nicht über den Wert $\frac{l_1^0}{l_3^0} = 10$ hinaus), gibt es doch reale Fälle, in denen die Theorie einen negativen Wert für das den Ionenkräften entsprechende Glied fordert.

Als Beispiel nehmen wir das System: Verschwindend wenig Jodationen in einer Lösung von $Li_4\,Fe\,(CN)_6$ mit den Beweglichkeiten:

$$l^0_{Li^{\cdot}} = l_1^0 = 33{,}4; \quad l^0_{Fe(CN)_6^{\cdots}} = l_2^0 = 95;$$
$$l^0_{JO_3^{\prime}} = l_3^0 = 33{,}9.$$

Dann erhalten wir für die Beweglichkeit des Jodations den Ausdruck:

$$l^{(Li_4 Fe(CN)_6)}_{JO_3^{\prime}} = l^0_{Li^{\cdot}} - \Delta^{\mathrm{I}} l^{(Li_4 Fe(CN)_6)}_{JO_3^{\prime}} - \Delta^{\mathrm{II}} l^{(Li_4 Fe(CN)_6)}_{JO_3^{\prime}}$$
$$= 33{,}9 + 7{,}2\,|\,5c - 17{,}8\,|\,5c,$$

wobei das zweite Glied den Ionenkräften, das dritte der Elektrophorese zuzuschreiben ist.

Man erkennt sofort, daß die Ionenkräfte einen positiven Beitrag zur Beweglichkeit des Jodations leisten. Auf das Jodation wirkt also das zusätzliche elektrische Feld in der gleichen Richtung wie das angelegte Feld. Die elektrophoretischen Kräfte wirken natürlich immer vermindernd auf die Beweglichkeit und überwiegen in diesem Falle. Gehen wir aber zu Lösungen mit kleinen Dielektrizitätskonstanten über, so werden die Wirkungen der Elektrophorese klein gegenüber derjenigen der Ionenkräfte (L. Onsager loc. cit. II, S. 288), denn das elektrophoretische Glied ist proportional $(DT)^{-1/2}$, das der Ionenkräfte ist proportional $(DT)^{-3/2}$. Lassen sich in einer Lösung mit kleiner Dielektrizitätskonstanten ähnliche Systeme wie das oben genannte herstellen, so kann die Wirkung der Ionenkräfte auf das langsame Ion beschleunigend sein und größer als die der

Elektrophorese. Das bedeutet aber eine Beweglichkeitszunahme im Gemisch gegenüber derjenigen bei unendlicher Verdünnung.

II. Experimenteller Teil.

Zur experimentellen Bestimmung von Ionenbeweglichkeiten sind neben der elektrischen Leitfähigkeit auch die Überführungszahlen der einzelnen Komponenten zu messen.

Überführungszahlen in gemischten Lösungen sind bisher von W. Hittorf[1]), K. Hopfgartner[2]), H. Hofmeister[3]), Mac Kay[4]), R. F. Schneider[5]), M. Taylor[6]) und S. A. Brayley und J. L. Hall[7]) gemessen worden. Wir können das vorhandene Material nicht verwenden, weil es sich um Messungen bei höherer Konzentration handelt.

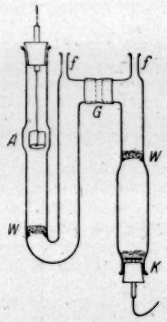
Zur Prüfung der im ersten Teil behandelten Theorie wurden folgende Lösungen neu untersucht:

1.	0,08	Äquival.	KCl	und	0,02	Äquival.	HCl	in 1 Liter
2.	0,05	„	KCl	„	0,05	„	HCl	„ 1 „
3.	0,05	„	$BaCl_2$	„	0,05	„	HCl	„ 1 „
4.	0,05	„	$BaCl_2$	„	0,05	„	KCl	„ 1 „
5.	0,05	„	$BaCl_2$					„ 1 „

Sämtliche Messungen wurden bei 18° durchgeführt. Die Konzentration von 0,1 n. ist zwar für die quantitative Anwendung der Onsagerschen Theorie immer noch zu groß, doch sind bei niedrigerer Konzentration genügend genaue Messungen nur mit außerordentlich großen Schwierigkeiten auszuführen.

Apparatur[1]).

Die Messung der Überführungszahlen wurde nach der bekannten Hittorfschen Methode ausgeführt; das Versuchsgefäß ist in der Figur wiedergegeben.



Überführungsgefäß. *A* Anode, *K* Kathode, *G* Gummischlauchverbindung, *W* Wattebausch, *f* Ansatzrohre. Durchmesser des Rohres 3 cm, Höhe ca. 26 cm.

Im einzelnen:

Elektroden: Silberchloridkathode und Silberanode nach den Vorschriften von E. W. Washburn [Zeitschr. f. physik. Chem. **66**, 520, 1909]. Schaltung: Wie bei E. W. Washburn (loc. cit. S. 523). Stromstärke: 10—30 Milli.-Amp. Angelegte Spannung: 10—30 Volt.

Messung der Strommenge: durch zwei Silbercoulometer. Genauigkeit 0,2 Proz.

Temperaturregulierung: Wasserbad von 18° C $\pm$ 0,2°.

Durchführung der Versuche: Analog wie bei E. W. Washburn (loc. cit. S. 526).

Entnahme von drei Mittelportionen zur Prüfung auf Konvektion: Wie bei A. Noyes und G. V. Sammet. [Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 49, 1903] mit Hilfe einer durch die Ansatzröhrchen *f* eingeführten Pipette.

Leitfähigkeitsmessung: übliche Brückenschaltung. Genauigkeit 0,2 Proz.

Vermeidung von Konvektion.

Während sich bei den Lösungen 4. und 5. keine Schwierigkeiten zeigten, traten bei der später untersuchten Lösung 3. sehr oft beträchtliche Konzentrationsänderungen in den Mittelschichten auf, so daß der Versuch verworfen werden mußte. Um dies zu vermeiden, konnte die durchgeflossene Strommenge nur gering genommen werden, was die Genauigkeit der Versuche beeinträchtigte. War in der Mittelschicht die Konzentrationsänderung nicht über 0,5 Proz., so wurde der Versuch doch verwendet, indem die Mittelschicht mit zur Elektrodenportion gerechnet wurde. Ein eingeführtes Diaphragma bietet nun einen guten Schutz gegen Konvektion. Wir fanden aber, daß alle Diaphragmen, auch das

1) Näheres siehe K. Küchler, ungekürzte Inauguraldiss. Jena 1929.

1) Pogg. Ann. **106**, 33, 1859.
2) Zeitschr. f. physik. Chem. **25**, 115, 1898.
3) Daselbst **27**, 345, 1898.
4) Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 308, 1911.
5) Daselbst **45**, 1125, 1923.
6) Daselbst **48**, 601, 1926.
7) Daselbst **42**, 1770, 1920.

von W. Hittorf[1]) vorgeschlagene seidene Beuteltuch merkliche Kataphorese bei 0,05 n. Lösungen bewirken. Man kann aber, ohne einen Fehler zu verursachen, Diaphragmen verwenden, wenn man sie mit Elektrodenraum genügend weit von der Stelle entfernt anbringt, an der die Elektrodenportion von der Mittelschicht getrennt wird. Wir haben daher bei den Versuchen mit den zeitlich zuletzt untersuchten Lösungen 1. und 2. in den Elektrodenraum etwa 4 cm von der Trennungsstelle entfernt einen losen Wattebausch angebracht. Die Watte war vorher mit Salzsäure behandelt, gut ausgewaschen und getrocknet worden.

Analytische Methoden.

Chlorbestimmung: In Lösung 4. und 5. durch potentiometrische Titration mit 0,1 n. $AgNO_3$. Genauigkeit: 0,1 Proz.

Salzsäurebestimmung: Durch Titration mit 0,1 n. $Ba(OH)_2$ mittelst einer Wägebürette. Indikator: Bromkresolpurpur. Genauigkeit 0,05 Proz.

Bariumbestimmung: Die Werte für Barium als Bariumsulfat bestimmt, waren zunächst immer zu hoch, da das Bariumsulfat in Gegenwart von KCl Kalium mitreißt. Eine genaue Bestimmung des Bariums wurde erreicht durch zweckmäßige Umkehrung der Methode der „Fällung bei extremer Verdünnung" von F. L. Hahn und R. Otto[2]).

In Lösung 3. errechnete sich das Barium aus der Differenz von Cl' und HCl.

Bestimmung des Kaliums: Aus der Differenz von Cl' und HCl bzw. Cl' und Ba''.

Berechnung der Ionenbeweglichkeiten.

Die allgemeine Definition der Überführungszahl (relativer Leitfähigkeitsanteil) lautet:

$$n_j = \frac{c_j l_j}{\sum_i c_i l_i},^{3})$$

(c_j = Äquivalentkonzentration des Ions von der Sorte j),

(l_j = Beweglichkeit des Ions von der Sorte j).

Da

$$\sum_i c_i l_i = 1000 \cdot k,$$

(k = spezifisches Leitvermögen),

so wird:

$$l_j = \frac{n_j k 1000}{c_j}.$$

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **39**, 617, 1901; auch Washburn, Zeitschr. f. physik. Chem. **66**, 529, 1909.

2) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **126**, 257, 1923; desgl. Inauguraldiss., Rudolf Keim, Zusammensetzung von $BaSO_4$-Niederschlägen, Frankfurt a. M. 1927.

3) Dieses n ist mit der oben eingeführten Ionenzahl pro ccm nicht zu verwechseln.

Eine Umrechnung der hier gemessenen Überführungszahlen auf wahre Überführungszahlen wegen des mitgeschleppten Wassers kann bei den hier benutzten Konzentrationen unterbleiben.

Ergebnisse der Versuche.

Zur Probe auf Zuverlässigkeit der Apparatur wurde die Überführungszahl von 0,1 n. KCl bei 18° bestimmt. Dabei ergab sich im Mittel von vier Werten die Zahl 0,507, die in guter Übereinstimmung mit dem von H. Jahn[1]) gefundenen Wert 0,506 steht. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Diese sind in verkürzter Form wiedergegeben; lediglich Tabelle V enthält nähere Einzelangaben, um die Ausführung der Versuche und die Genauigkeit zu kennzeichnen. Sämtliche Messungen beziehen sich auf eine Temperatur von 18° C. Dabei sind unter Kathode und Anode die aus der Kathodenbzw. Anodenportion abgeleiteten Werte angegeben. M_a und M_k beziehen sich auf die an die Anoden- oder Kathodenportion grenzenden Mittelportionen. Die Indizes bezeichnen die Nummern des Versuches.

Tabelle II.

Bestimmung der Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten in einer Lösung von etwa 0,05 n. $BaCl_2 + 0{,}05$ n. KCl (Lösung 4).

Zusammensetzung der Lösung bezogen auf 1000 cm³ Lösung:

0,1000 Äquival. Cl'; 0,0500 Äquival. $K^{\cdot}$;
0,0500 „ $Ba^{\cdot\cdot}$.

Spezifische Leitfähigkeit der Lösung bei 18° C: 0,01012 $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Mittelwerte der Überführungszahlen	Mittlerer Fehler des Mittelwertes	Ionenbeweglichkeit
$n_{Cl'} = 0{,}538$	$\pm 0{,}0015$ entspr. 0,3 Proz.	$l_{Cl'} = 54{,}7$
$n_{Ba^{\cdot\cdot}} = 0{,}191$	$\pm 0{,}00095$ „ 0,5 „	$l_{Ba^{\cdot\cdot}} = 38{,}7$
$n_{K^{\cdot}} = 0{,}271$	$\pm 0{,}0013$ „ 0,48 „	$l_{K^{\cdot}} = 54{,}9$

Tabelle III.

Bestimmung der Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten in einer Lösung von 0,05 n. Bariumchlorid (Lösung 5).

Zusammensetzung der Lösung bezogen auf 1000 cm³ Lösung:

0,04985 Äquival. $BaCl_2$.

Äquivalentleitfähigkeit der Lösung bei 18° C: 96,04.

Mittelwerte der Überführungszahlen	Mittlerer Fehler des Mittelwertes	Ionenbeweglichkeit
$n_{Cl'} = 0{,}561$	0,0014 entspr. 0,25 Proz.	$l_{Cl'} = 54{,}0$
$n_{Ba^{\cdot\cdot}} = 0{,}439$	0,0014 „ 0,32 „	$l_{Ba^{\cdot\cdot}} = 42{,}2$

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **58**, 156, 1907.

Tabelle IV.

Bestimmung der Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten in einer Lösung von etwa 0,05 n. $BaCl_2 + 0{,}05$ n. HCl (Lösung 3).

Genaue Zusammensetzung der Lösung bezogen auf 1000 cm³ Lösung: 0,1017 Äquival. Cl'; 0,05016 Äquival. $H^{\cdot}$; 0,05154 Äquival. $Ba^{\cdot\cdot}$.

Spezifische Leitfähigkeit der Lösung bei 18° C: 0,02181 $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Mittelwerte der Überführungszahlen	Mittlerer Fehler des Mittelwertes	Ionenbeweglichkeit
$n_{Cl'} = 0{,}257$	$\pm 0{,}0013$ entspr. 0,5 Proz.	$l_{Cl'} = 55{,}1$
$n_{H^{\cdot}} = 0{,}648$	$\pm 0{,}0016$ „ 0,25 „	$l_{H^{\cdot}} = 281{,}7$
$n_{Ba^{\cdot\cdot}} = 0{,}0955$	$\pm 0{,}001$ „ 1,1 „	$l_{Ba^{\cdot\cdot}} = 40{,}5$

Tabelle V.

Bestimmung der Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten in einer Lösung von etwa 0,05 n. $KCl + 0{,}05$ n. HCl. (Lösung 2).

Genaue Zusammensetzung der Lösung:

a) bezogen auf 1000 cm³ Lösung	b) bezogen auf 1000 g Lösung
0,1001 Äquival. Cl'	994,46 g Wasser
0,04995 „ $H^{\cdot}$	0,09998 Äquival. Cl'
0,05016 „ $K^{\cdot}$	0,049885 „ $H^{\cdot}$
	0,05009 „ $K^{\cdot}$

Dichte der Lösung bei 18° C: 1,0015 g · cm⁻³.

Die spezifische Leitfähigkeit der Lösung betrug bei 18° C: 0,02275 $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$.

	Gewicht der Portion	Gehalt in Äquivl. nach der Elektrolyse			In der gleichen Wassermenge vor der Elektrolyse			g Ag im Coulometer	Überführungszahl		
		Cl'	$H^{\cdot}$	$K^{\cdot}$	Cl'	$H^{\cdot}$	$K^{\cdot}$		Cl'	$H^{\cdot}$	$K^{\cdot}$
Anode 1	146,93	0,011891	0,004807	0,006891	0,014704	0,007336	0,007368	0,4343	0,253	0,628	0,119
Ma	33,63		0,001675			0,001677					
Kathode 1	149,67	0,016151	0,009043	0,007108	0,013167	0,006593	0,006598	0,4343	0,258	0,615	0,127
Mk	33,71		0,001685			0,001685					
Anode 2	134,65	0,010124	0,003915	0,006207	0,013477	0,006727	0,006753	0,4824	0,250	0,627	0,123
Ma	46,74		0,002329			0,002331					
Kathode 2	137,57	0,017084	0,009626	0,007458	0,013750	0,006860	0,006891	0,4824	0,254	0,610	0,127
Mk	29,69		0,001481			0,001480					
Anode 3	133,99	0,011334	0,004930	0,006374	0,013405	0,006689	0,006721	0,3004	0,246	0,630	0,124
Ma	46,21		0,002305			0,002305					
Kathode 3	136,33	0,015692	0,008501	0,007191	0,013624	0,006797	0,006828	0,3004	0,258	0,612	0,130
Mk	31,56		0,001575			0,001575					
Anode 4	152,00	—	0,005124	—	—	0,007590	—	0,4247	—	0,624	—
Ma	43,61		0,002176			0,002174					
Kathode 4	132,94	0,016211	0,009076	0,007135	0,013281	0,006626	0,006658	0,4247	0,256	0,622	0,122
Mk	33,88		0,001690			0,001690					

Mittelwerte der Überführungszahlen	Mittlerer Fehler des Mittelwertes	Ionenbeweglichkeit
$n_{Cl'} = 0{,}254$	0,0015 entspr. 0,6 Proz.	$l_{Cl'} = 57{,}7$
$n_{H^{\cdot}} = 0{,}622$	0,0022 „ 0,3 „	$l_{H^{\cdot}} = 283{,}0$
$n_{K^{\cdot}} = 0.124$	0,0011 „ 0,9 „	$l_{K^{\cdot}} = 56{,}3$

Tabelle VI.

Bestimmung der Überführungszahl und der Beweglichkeit des Wasserstoffions in einer Lösung von etwa 0,08 n. KCl + 0,02 n. HCl (Lösung 1).

Die Lösung war in bezug auf Wasserstoffion 0,02003 n.
Spezifische Leitfähigkeit der Lösung bei 18° C:
0,01572 $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$.
Mittelwert der Überführungszahl $n_{H^+} = 0.357$.
Mittlerer Fehler des Resultats:
0,001 entsprechend 0,3 Proz.
Ionenbeweglichkeit: $l_{H^+} = 280.2$.

Ionenbeweglichkeit in den untersuchten Gemischen und in den einfachen Salzen.

Wir haben zur Berechnung der Beweglichkeit in den einfachen Salzen der Literatur folgende Daten entnommen:

Überführungszahlen:

0,1 n. und 0,05 n. KCl: 0,506 (H. Jahn),
0,1 n. $BaCl_2$: 0,580 (K. Hopfgartner),
0,05 n. und 0,1 n. HCl: 0,165 (R. B. Denison und B. D. Steele).

Äquivalentleitvermögen nach F. Kohlrausch.

0,1 n. $BaCl_2$: 90,78 0,1 n. KCl : 112,03
0,05 n. $BaCl_2$: 96,04 0,05 n. KCl : 115,75
0,1 n. HCl : 351
0,05 n. HCl : 360.

Tabelle VII.

Übersicht über die Ionenbeweglichkeit.

	Zusammensetzung der Lösungen:									
	0,05 n. HCl	0,1 n. HCl	0,05 n. $BaCl_2$	0,1 n. $BaCl_2$	0,05 n. KCl	0,1 n. KCl	0,05 n. KCl 0,05 n. $BaCl_2$	0,05 n. HCl 0,05 n. $BaCl_2$	0,05 n. HCl 0,05 n. KCl	0,02 n. HCl 0,08 n. KCl
$\frac{1}{2}\sum_i c_i z_i$	0,05	0,1	0,075	0,15	0,05	0,1	0,125	0,125	0,1	0,1
$l_{Cl'}$	59,4	58,0	54,0	52,8	58,5	56,6	54,7	55,1	57,7	[1]
l_{H^+}	301	293	—	—	—	—	—	281,7	283	280,2
l_{K^+}	—	—	—	—	57,2	55,4	54,9	—	56,3	[1]
$l_{Ba^{++}}$	—	—	42,2	37,9	—	—	38,7	40,5	—	—

[1] Nicht ermittelt.

III. Diskussion der Versuchsergebnisse.

1. Vergleich der Ionenbeweglichkeiten in verschiedenen Lösungen.

Kaliumion. Das Kaliumion ist in der Lösung 0,05 n. KCl 0,05 n. $BaCl_2$ um 0,5 Einheiten langsamer, in der Lösung 0,05 n. HCl · 0,05 n. KCl um 0,9 Einheiten schneller als in der in bezug auf Chlorionen gleich starken Lösung von 0,1 n. KCl.

Bariumion. Das Bariumion ist in der Lösung 0,05 n. KCl 0,05 n. $BaCl_2$ um 0,8, in der Lösung 0,05 n. HCl 0,05 n. $BaCl_2$ um 2,6 Einheiten schneller als in 0,1 *n.* Bariumchlorid.

Chlorion. Das Chlorion bietet wenig Interessantes. Die Beweglichkeit im Gemisch ist immer etwa das Mittel der Beweglichkeiten in den Lösungen der einfachen Salze von gleicher Konzentration. Während im Kaliumchlorid das Chlor etwas schneller wandert als das Kaliumion, ist es in der Lösung 0,05 n. KCl 0,05 n. $BaCl_2$ umgekehrt.

Das Wasserstoffion. Besonders bemerkenswert ist das Verhalten des Wasserstoffions. Es hat in den Gemischen eine bedeutend geringere Beweglichkeit als in 0,1 n. Salzsäure. Die Beweglichkeitsverminderung beträgt in der Lösung 0,05 n. $BaCl_2$ 0,05 n. HCl 11,2 Einheiten (mittlerer Fehler ± 0,75), in der Lösung 0,05 n. HCl 0,05 n. KCl 10 Einheiten (mittlerer Fehler ± 0,9) und in der Lösung 0,2 n. HCl 0,08 n. KCl 12,8 Einheiten (mittlerer Fehler ± 0,9), obwohl in den beiden letzten Lösungen die „Ionenstärke“[1] dieselbe ist, wie in 0,1 n. HCl.

Wie man sieht, entspricht einer relativen Zunahme der Beweglichkeit des einen Kations eine relative Beweglichkeitsabnahme des anderen Kations. Das langsamer wandernde Ion wird beschleunigt, das schnellere verlangsamt.

Es besteht keine Möglichkeit, die Versuchsergebnisse als Folge von Komplexbildung wie etwa HCl_2' zu deuten. Nach dem Massenwirkungsgesetz müßte dann nämlich sein:

$$\frac{[H^+]\,[Cl']^2}{[HCl_2']} = k \quad \text{oder} \quad \frac{[H^+]}{[HCl_2']} = \frac{k}{[Cl']^2}.$$

[1] Unter „Ionenstärke“ versteht man nach G. N. Lewis den Ausdruck $\frac{1}{2}\sum_i z_i c_i$. [Journ. of the Americ. Chem. Soc. **43**, 1112, 1921.]

Das Verhältnis der Wasserstoffionenkonzentration zu der Komplexkonzentration ist nur von der Chlorionenkonzentration abhängig und sollte also in 0,1 n. *HCl* und den gemischten Lösungen gleich sein. Auf dem Boden der klassischen Theorie könnte höchstens eine Komplexbildung wie $(HK)^{\cdot\cdot}$ die Ergebnisse erklären, was aber natürlich nicht einleuchtend ist.

Da die Viskosität von 0,1 n. *HCl* größer ist als die von 0,1 n. *KCl*, so kann man die Effekte auch nicht als Wirkung der verschiedenen Reibungskräfte deuten.

2. Vergleich der Versuchsergebnisse mit der Theorie.

Die im theoretischen Teil abgeleiteten Formeln werden von uns folgendermaßen angewandt. Wir berechnen die Differenz der Beweglichkeiten eines Ions der Sorte 3 in einer Lösung des Salzes 12 ($l_3^{(12)}$) (bei verschwindend geringer Konzentration des Ions der Sorte 3) mit der Beweglichkeit, die das Ion in der Lösung des reinen Salzes 32 ($l_3^{(32)}$) von der gleichen totalen Konzentration hat. Aus dem so abgeleiteten Effekt für den Grenzfall von sehr wenig Ionen der Sorte 3 in einer Lösung des Salzes 21 können wir der Größenordnung nach auf den entsprechenden Effekt in den von uns untersuchten Lösungen schließen. Außerdem befinden wir uns bei 0,1 n. Lösungen schon weit außerhalb des strengen Gültigkeitsbereichs der Onsagerschen Theorie, so daß aus den Formeln nur qualitative Schlüsse gezogen werden dürfen.

Gemische von Salzsäure und Kaliumchlorid. Nach F. Kohlrausch setzen wir:

$$l^0_{K^\cdot} = 64{,}6;\ l^0_{Cl'} = 65{,}5;\ l^0_{H^\cdot} = 315\,.$$

Wir berechnen nach (18) und (19) die Differenz der Beweglichkeiten des Wasserstoffions in 0,1 n. *KCl* (mit verschwindend wenig Wasserstoffionen) und in 0,1 n. *HCl*, wobei die Δ^{II}-Glieder gleich sind und sich wegheben:

$$l^{(0{,}1\,\mathrm{n}.\,KCl)}_{H^\cdot} - l^{(0{,}1\,\mathrm{n}.\,HCl)}_{H^\cdot} = -\,\Delta^{I} l^{(0{,}1\,\mathrm{n}.\,KCl)}_{H^\cdot} + \Delta^{I} l^{(0{,}1\,\mathrm{n}.\,HCl)}_{H^\cdot} = -\,44{,}7 + 22{,}4 = \mathbf{-\,22{,}3}\,.$$

Ein Wasserstoffion hätte also in 0,1 n. *KCl*-Lösung eine um 22,3 Einheiten geringere Beweglichkeit als in 0,1 n. Salzsäure. Wir finden experimentell bei dem System 0,05 n. *HCl* + 0,05 n. *KCl* für das Wasserstoffion eine Abnahme der Beweglichkeit gegenüber der in 0,1 n. *HCl* von 10 Einheiten (mittlerer Fehler ± 0,9), für das System 0,08 n. *KCl* 0,02 n. *HCl* eine von 12,8 Einheiten (mittlerer Fehler ± 0,9). Wenn wir auf den Grenzfall von sehr wenig *HCl* in 0,1 n. *KCl* extrapolieren, so kommen wir auf eine Beweglichkeitsabnahme von etwa 15 Einheiten.

Im Falle einer Lösung von wenig *KCl* in 0,1 n. *HCl* erhalten wir für die Beweglichkeiten des Kaliumions, wobei die Δ^{II}-Glieder sich wieder wegheben:

$$l^{(0{,}1\,\mathrm{n}.\,HCl)}_{K^\cdot} - l^{(0{,}1\,\mathrm{n}.\,KCl)}_{K^\cdot} = -\,\Delta^{I} l^{(0{,}1\,\mathrm{n}.\,HCl)}_{K^\cdot} + \Delta^{I} l^{(0{,}1\,\mathrm{n}.\,KCl)}_{K^\cdot} = -\,1{,}18 + 4{,}6 = \mathbf{+\,3{,}4}\,.$$

Ein Kaliumion hätte danach in 0,1 n. *HCl* eine um 3,4 Einheiten größere Beweglichkeit als in 0,1 n. *KCl*. In dem untersuchten Gemisch 0,05 n. *HCl* + 0,05 n. *KCl* könnten wir demnach eine Beweglichkeitszunahme des Kaliumions gegenüber der Beweglichkeit in 0,1 n. *KCl* von 0 bis 3,4 Einheiten erwarten. Wir finden experimentell eine Zunahme von 0,9 Einheiten (mittlerer Fehler ± 0,55). Trotz der Unsicherheit des Wertes sieht man, daß er sich in die geforderten Grenzen einfügt.

Gemisch von Salzsäure und Bariumchlorid. Dieser Fall unterscheidet sich vom vorhergehenden dadurch, daß das elektrophoretische Glied in (18) und (19) für 0,1 n. $BaCl_2$ und 0,1 n. *KCl* sowie für die Gemische der beiden Lösungen verschieden ist, weil die Ionenstärke nicht die gleiche ist.

Wir setzen nach F. Kohlrausch:

$$l^0_{H^\cdot} = 315;\ l^0_{Cl'} = 65{,}5\ ;\ l^0_{Ba^{\cdot\cdot}} = 55\,.$$

Für die Differenzen der Beweglichkeiten des Wasserstoffions in 0,1 n. $BaCl_2$ und 0,1 n. *HCl* erhalten wir nach (18) und (19):

$$l^{(0{,}1\,\mathrm{n}.\,BaCl_2)}_{H^\cdot} - l^{(0{,}1\,\mathrm{n}.\,HCl)}_{H^\cdot} = -\,\Delta^{I} l^{(0{,}1\,\mathrm{n}.\,BaCl_2)}_{H^\cdot} + \Delta^{I} l^{(0{,}1\,\mathrm{n}.\,HCl)}_{H^\cdot} - \Delta^{II} l^{(0{,}1\,\mathrm{n}.\,BaCl_2)}_{H^\cdot} + \Delta^{II} l^{(0{,}1\,\mathrm{n}.\,HCl)}_{H^\cdot} = -\,59{,}6 + 22{,}4 - 9{,}4 + 7{,}6 = \mathbf{-\,39{,}4}\,.$$

Die experimentell gefundene Beweglichkeitsverminderung des Wasserstoffions im Gemisch 0,05 n. $BaCl_2$ 0,05 n. *HCl* gegenüber der in 0,1 n. *HCl* beträgt 11,2 Einheiten. (Mittlerer Fehler ± 0,75.)

Für die Differenz der Beweglichkeiten des Bariumions in 0,1 n. *HCl* und 0,1 n. $BaCl_2$ berechnen wir:

$$l^{(0{,}1\,\mathrm{n}.\,HCl)}_{Ba^{\cdot\cdot}} - l^{(0{,}1\,\mathrm{n}.\,BaCl_2)}_{Ba^{\cdot\cdot}} = -\,\Delta^{I} l^{(0{,}1\,\mathrm{n}.\,HCl)}_{Ba^{\cdot\cdot}} + \Delta^{I} l^{(0{,}1\,\mathrm{n}.\,BaCl_2)}_{Ba^{\cdot\cdot}} - \Delta^{II} l^{(0{,}1\,\mathrm{n}.\,HCl)}_{Ba^{\cdot\cdot}} + \Delta^{II} l^{(0{,}1\,\mathrm{n}.\,BaCl_2)}_{Ba^{\cdot\cdot}} = -\,3{,}5 + 8{,}4 - 15{,}2 + 18{,}8 = \mathbf{+\,8{,}5}\,.$$

Die Beweglichkeit des Bariumions in dem Gemisch 0,05 n. *HCl* 0,05 n. $BaCl_2$ müßte demnach um 0 bis 8,5 Einheiten größer sein, als in 0,1 n. $BaCl_2$. Experimentell finden wir eine Zunahme von 2,6 Einheiten (mittlerer Fehler ± 0,6).

Tabelle VIII.

Nr.		0,05 n. $BaCl_2$ 0,05 n. HCl		0,05 n. KCl 0,05 n. HCl		0,08 n. KCl 0,02 n. HCl	0,1 n. KCl; $\lim c_H = 0$ extrapol. Wert
		$\Delta l_{Ba^{\cdot\cdot}}$	$\Delta l_{H^{\cdot}}$	$\Delta l_{K^{\cdot}}$	$\Delta l_{H^{\cdot}}$	$\Delta l_{H^{\cdot}}$	$\Delta l_{H^{\cdot}}$
1	berechnet	+ 8,5	+ 39,0	+ 3,4	− 22,3	− 22,3	− 22,3
2	gefunden	+ 2,6	− 11,2	+ 0,9	− 10	− 12,8	− 15
3	Quotient	3,3	3,5	3,7	2,2	1,9	1,5

In Tabelle VIII sind in Reihe 1 die berechneten Zunahmen der Beweglichkeit der Ionen im Gemisch gegenüber der in reiner Lösung angegeben; Reihe 2 enthält die entsprechenden experimentell gefundenen Werte und Reihe 3 die Quotienten aus den berechneten und gefundenen Werten. Der Quotient ist bei den vergleichbaren Lösungen 0,05 n. $BaCl_2$ 0,05 n. HCl und 0,05 n. KCl 0,05 n. HCl etwa gleich 3.

Aus zwei Gründen können die berechneten Werte mit den gefundenen nicht übereinstimmen. Erstens gelten die Onsagerschen Formeln bei den untersuchten Lösungen wegen der zu hohen Konzentration nicht mehr quantitativ, und zweitens beziehen sich unsere Erweiterungen der Onsagerschen Formeln nur auf Gemische, in denen das betrachtete Ion in verschwindend geringer Menge vorhanden ist. Der durch Extrapolation erhaltene Wert für das Wasserstoffion in 0,1 n. KCl mit verschwindend geringen Wasserstoffionengehalt beträgt aus dem ersten Grunde nur $^2/_3$ des theoretischen Wertes. Hiermit steht in Einklang, daß auch die nach den Onsagerschen Formeln berechnete Verminderung der Äquivalentleitfähigkeit von 0,1 n. HCl gegenüber der bei unendlicher Verdünnung schon erheblich zu groß gefunden wird. Überträgt man diesen Befund auf die anderen Werte der Zeile 2 der Tabelle, so wären diese noch um ca. 50 Proz. zu vergrößern. Der dann noch verbleibende Unterschied gegen den theoretischen Wert ist darauf zurückzuführen, daß die obigen Formeln auf zu hohe Konzentration des Zusatzions angewandt wurden.

Gemisch von Kalium- und Bariumchlorid. Für die Differenz der Beweglichkeiten des Kaliumions in 0,1 n. $BaCl_2$ und 0,1 n. KCl errechnen wir nach Gleichung (18) und (19):

$$l_{K^{\cdot}}^{(0,1\,\mathrm{n.}\,BaCl_2)} - l_{K^{\cdot}}^{(0,1\,\mathrm{n.}\,KCl)} = -\Delta^{\mathrm{I}} l_{K^{\cdot}}^{(0,1\,\mathrm{n.}\,BaCl_2)} + \Delta^{\mathrm{I}} l_{K^{\cdot}}^{(0,1\,\mathrm{n.}\,KCl)} - \Delta^{\mathrm{II}} l_{K^{\cdot}}^{(0,1\,\mathrm{n.}\,BaCl_2)} + \Delta^{\mathrm{II}} l_{K^{\cdot}}^{(0,1\,\mathrm{n.}\,KCl)}$$
$$= -5,1 + 4,6 - 9,4 + 7,6 = -\mathbf{2,3}.$$

Danach müßte die Beweglichkeit des Kaliumions in unserem Gemisch um 0 bis 2,3 Einheiten kleiner sein als in 0,1 n. Kaliumchlorid. Der Unterschied rührt fast nur von den elektrophoretischen Gliedern her und ist daher nur klein. Experimentell finden wir eine Beweglichkeitsabnahme von 0,5 Einheiten.

Für die Differenz der Beweglichkeiten des Bariumions in 0,1 n. KCl und 0,1 n. $BaCl_2$ errechnen wir nach (18) und (19):

$$l_{Ba^{\cdot\cdot}}^{(0,1\,\mathrm{n.}\,KCl)} - l_{Ba^{\cdot\cdot}}^{(0,1\,\mathrm{n.}\,BaCl_2)} = -\Delta^{\mathrm{I}} l_{Ba^{\cdot\cdot}}^{(0,1\,\mathrm{n.}\,KCl)} + \Delta^{\mathrm{I}} l_{Ba^{\cdot\cdot}}^{(0,1\,\mathrm{n.}\,BaCl_2)} - \Delta^{\mathrm{II}} l_{Ba^{\cdot\cdot}}^{(0,1\,\mathrm{n.}\,KCl)} + \Delta^{\mathrm{II}} l_{Ba^{\cdot\cdot}}^{(0,1\,\mathrm{n.}\,BaCl_2)}$$
$$= -8,7 + 8,4 - 15,2 + 18,8 = +\mathbf{3,3}.$$

Wir leiten auf diese Weise ab, daß sich das Barium in unserer gemischten Lösung um 0 bis 3,3 Einheiten schneller bewegen soll als in 0,1 n. $BaCl_2$. Experimentell finden wir eine Zunahme von 0,8 Einheiten.

Die Theorie sagt die Effekte im richtigen Sinne voraus und verlangt auch, daß sie nur klein sind, wie es durch das Experiment bestätigt wird.

Die gefundenen Effekte lassen sich nach den abgeleiteten Formeln im richtigen Sinne und in richtiger Größenordnung voraussagen. Das ist zweifellos ein Erfolg der modernen Elektrolyttheorie, zumal das Verhalten des Wasserstoffions auch qualitativ auf keine andere Weise erklärt werden kann als durch die Wirkung interionischer Kräfte.

3. Bemerkungen zur Gesamtleitfähigkeit in gemischten Elektrolyten.

Die Leitfähigkeit eines Gemisches zweier verdünnter starker Elektrolyte ist im allgemeinen sehr nahe gleich dem Wert, den man errechnet, wenn man annimmt, daß die Leitfähigkeit sich im Gemisch rein additiv aus der Leitfähigkeit der Komponenten zusammensetzt[1]).

Wir finden diese Regel bei dem Gemisch 0,05 n. $BaCl_2$ 0,05 n. KCl bestätigt. Die Beweglichkeiten von Kalium und Barium weichen zwar von der in ihren reinen Lösungen ab, aber in entgegengesetzter Weise und ungefähr gleicher Größe, so daß die Abweichungen sich in bezug

1) Vgl. W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. **4** 380, 1889; S. Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem **31**, 206, 1899; A. A. Noyes daselbst, **52**, 634, 1905

auf Leitfähigkeit herausheben. Anders ist es, wenn die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen sehr verschieden ist, wie es in unseren Gemischen von Salzsäure mit Barium- bzw. Kaliumchlorid der Fall ist. Auch hier sind die Abweichungen der Beweglichkeiten der Kationen von der in reiner Lösung von verschiedenem Vorzeichen, aber auch von anderer Größenordnung, so daß sie sich nicht aufheben können. In der folgenden Tabelle sind die spez. Leitfähigkeiten der von uns untersuchten Lösungen mit den nach dem Additivitätsprinzip errechneten Werten zusammengestellt:

	gefunden	berechnet
0,05 n. KCl; 0,05 n. $BaCl_2$	0,01012	0,01014
0,05 n. HCl; 0,05 n. $BaCl_2$	0,02181	0,02228
0,05 n. KCl; 0,05 n. HCl	0,02275	0,02306
0,08 n. KCl; 0,02 n. HCl	0,01572	0,01690

Zusammenfassung.

1. Die von Onsager im Anschluß an Debye und Hückel abgeleiteten Formeln für die Ionenbeweglichkeit starker Elektrolyte wurden auf Gemische zweier Elektrolytlösungen erweitert, in denen eine Komponente in verschwindend geringer Konzentration vorhanden ist.

2. Zur Prüfung der Theorie wurden die Ionenbeweglichkeiten in Gemischen der Lösungen von $BaCl_2$ mit KCl, $BaCl_2$ mit HCl und von KCl mit HCl, in denen die Gesamtkonzentration 0,1 betrug, durch Bestimmung der Leitfähigkeit und der Überführungszahl nach Hittorf festgestellt.

3. Es zeigte sich, daß die Beweglichkeit des Wasserstoffions in den Gemischen erheblich geringer ist als in reiner Salzsäure von der gleichen Chlorionenkonzentration. Umgekehrt wurde die Beweglichkeit des Bariums und des Kaliums in den Gemischen mit Salzsäure etwas größer gefunden als in den entsprechenden reinen Salzlösungen.

4. Die experimentellen Befunde bestätigen qualitativ die Forderungen der Theorie. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Messungen aus experimentellen Gründen an Lösungen vorgenommen wurden, deren Konzentrationen für die quantitative Anwendung der Onsagerschen Theorie zu hoch waren und in denen außerdem das Mischungsverhältnis der Komponenten endlich war. Die Versuchsergebnisse stehen dagegen im Widerspruch mit der klassischen Theorie.

5. Die Leitfähigkeit gemischter Elektrolytlösungen wurde diskutiert, und insbesondere dargelegt, warum die Leitfähigkeit in Gemischen von KCl und HCl keine additive Eigenschaft ist.

(Eingegangen 20. August 1929.)

Das Absorptionsspektrum des Nickeldampfes. Neue Multipletten des Nickels (I).

Von R. G. Loyarte und A. T. Williams.

1. Einleitung.

Wir haben mit vorliegender Arbeit das Absorptionsspektrum des Nickeldampfes untersucht und gebrauchten dazu die gleiche Apparatur, die wir gelegentlich einer früheren Veröffentlichung über die Absorptionsspektren der Zinn-, Mangan- und Silberdämpfe [1] beschrieben haben.

Außerdem haben wir einige Terme des Bogenspektrums des genannten Elementes identifizieren können, was uns die Möglichkeit gab, fünf neue Multipletten festzustellen. Schließlich besprechen wir im letzten Teile dieser Arbeit die Gültigkeit der Beziehung:

$$\frac{N'}{N} = e^{-\frac{E}{RT}}$$

für den Fall des Nickels, wobei wir uns die Struktur des Spektrums vergegenwärtigen, wie wir es in früheren Arbeiten bei Zinn und Thallium getan haben.

2. Experimentelle Resultate.

Das Absorptionsspektrum der Dämpfe des Nickels ist von Angerer und Joos [2], von Mc Lennan und Mc Lay [3] und von Majumdar [4] untersucht worden. Die Methode des unter Wasser befindlichen Funkens ist von Narayan und Rao [5], von Majumdar [6] und schließlich von Meggers und Walters [7], deren Resultate die vollständigsten sind, verwandt worden.

Die Tabelle I, die unsere experimentell gewonnenen Resultate wiedergibt, enthält die Wellenlängen in Ångström-Einheiten, die Frequenzen im Vakuum und die Intensitäten in Emission und Absorption nach Meggers und Walters. Die Serien stimmen überein mit der Bezeichnung des Paragraphen 3 dieser Arbeit. Die Hauptkolonne „Beobachter" enthält in der ersten Unterkolonne die Resultate von Angerer und Joos mit den Originalzahlen und diejenigen Majumdars mit dem Zeichen $\times$; in der zweiten Unterkolonne sind die Resultate von Mc. Lennan und Mc. Lay mit dem Zeichen $+$; in der dritten diejenigen von Narayan und Rao mit den Originalzahlen und in der letzten Unterkolonne unsere Resultate mit der gleichen Bezeichnung, die wir bereits in unserer vorhergehenden Arbeit gebraucht haben. (s = stark, m = mittel, f = schwach und vf = sehr schwach.)

Die Resultate von Meggers und Walters, Narayan und Rao und Majumdar entsprechen dem Spektrum des Unterwasser-Funkens, einer Methode, die wohl gestattet eine größere Zahl von Linien zu erlangen, die, was Genauigkeit an-

Tabelle I.

λ in Å	ν in Vakuum	I		Serie	Beobachter			
		A	E		A.	Mc.	N. u. R.	L. u. W.
3320,26	30109,50	20	20 R	$^3F_3 - d\,^1D_2$		+	1	m
15,67	151,19	30	30 R	$s\,^3D_2 - d\,^1F_3$	×	+	2	vf
3271,12	561,81	2	10	$s\,^3D_2 - d\,^1D_2$			1	
50,75	753,30	2	9	$s\,^1D_2 - p\,^3D_2$			2	vf?
43,06	826,18	20	25 R	$s\,^3D_3 - d\,^1F_3$		+	4	
34,65	906,28	10	10 r	$s\,^3D_2 - p\,^3G_2$			1	f
33,17	920,50						1	
32,95	922,65	25	25 R	$^3F_4 - p\,^3G_5$		+	5	
26,99	979,69	3	5	$^3F_4 - p\,^3G_4$			1	
25,03	998,54	10	10 r	$s\,^1D_2 - p\,^3D_1$		+	2	
21,66	31030,96	10	10 r	$^3F_4 - d\,^1F_3$		+	2	
3134,11	897,81	50	60 R	$s\,^3D_1 - p\,^3F_2$		+	10	
14,13	32102,44	2	20 R	$s\,^3D_2 - d\,^1P_1$		+	1	
07,72	168,66			$^3F_3 - p\,^3D_3$			0	
05,47	191,98	5	15 r	$^3F_2 - p\,^3D_1$		+	1	f
01,88	229,18	125	40 R	$s\,^1D_2 - p\,^1F_3$		+	10	f
01,56	232,49		100 R	$s\,^3D_2 - p\,^3F_3$		+		
3099,12	257,92	4	12 r	$^3F_3 - p\,^1G_4$		+	1	
97,12	278,72	6	15 r	$^3F_3 - p\,^3F_3$		+	1	
80,76	450,15	10	20 R	$s\,^3D_1 - p\,^3D_2$		+	2	
66,46	601,47						0	
64,63	620,95	20	25 R	$s\,^3D_2 - p\,^3D_3$	×	+	2	f
57,65	695,41	50	50 R	$s\,^3D_1 - p\,^3D_1$	×	+	9	f
54,32	731,06	40	50 R	$s\,^3D_2 - p\,^3F_2$	×	+	7	f
50,83	768,49	100	100 R	$s\,^3D_2 - p\,^3F_4$	×	+	10	m
45,01	831,07	5	10 r	$^3F_3 - p\,^3D_2$			1	
37,94	907,49	60	60 R	$s\,^3D_3 - p\,^3F_2$	×	+	8	vf
31,87	973,38	10	10 r	$^3F_4 - p\,^3F_4$			1	m
19,15	33112,29	20	20 R	$^3F_4 - p\,^3F_3$	×	+	3	vf
12,01	190,81	60	75 R	$s\,^1D_2 - p\,^1D_2$	×	+	8	m
03,63	283,40	40	60 R	$s\,^3D_2 - p\,^3D_2$	×	+	10	m
02,49	295,98	80	100 R	$s\,^3D_3 - p\,^3D_3$	×	+	10	m
2994,46	385,31	20	25 R	$s\,^3D_3 - p\,^1G_4$	×	+	3	f
92,60	406,08	15	20 R	$s\,^3D_3 - p\,^3F_2$		+	3	f
84,13	500,87	10	12 R	$^3F_4 - p\,^3D_3$	×		1	f
81,65	528,69	20	20 R	$s\,^3D_2 - p\,^3D_1$		+	2	f
43,92	958,39	25	6	$s\,^3D_3 - p\,^3D_2$		+	4	f
2821,30	35434,30	15	4	$s\,^3D_3 - p\,^1F_3$			3	f
2798,65	720,98	10	4	$s\,^3D_2 - p\,^1D_2$	×		4	m
2511,02	39812,46						2	
10,89	814,61	5	5	$Ni^+ : {}^2F\,{}^4G$			2	
01,28	969,91	3	1					f
2491,18	40129,45	4	1				1	f
90,69	137,42	4	1					
89,51	156,40	1	—	$s\,^3D_3 - z\,^3D_3$				f
88,15	178,39	6	1					f
84,04	244,87	5	1	$s\,^1D_2 - y\,^3F_3$			1	f
79,77	314,09	3	1					f
79,50	318,71		1					
76,88	361,24	3	2	$^3F_4 - z\,^3D_3$			1	vf
72,92	425,85	4	1				2	f
72,07	439,64	6	3	$^3F_2 - z\,^3D_2$				

Tabelle I (Fortsetzung).

λ I. Å	ν in Vakuum	I		Serie	Beobachter			
		A	E		A.	Mc.	N. u. R.	L. u. W.
2465,28	40551,09	2	1	$^3F_2 - x\,^3F_2$				f
41,83	940,44	10	2	$s\,^3D_1 - z\,^3D_2$			4	f
37,90	41006,47						3	
24,03	241,17	5	1	$s\,^3D_1 - x\,^3F_2$			4	f
23,66	247,36	4	1				4	
23,33	253,00	4	1	$^3F_2 - y\,^3F_4$			4	f
21,23	288,76	7	1	$^3F_3 - x\,^3F_4$			4	f
19,31	321,54	20	1	$^3F_3 - z\,^3D_3$			5	f
12,65	435,64	10	1	$^3F_2 - x\,^3F_3$			3	f
01,85	621,97	20	1	$^3F_3 - x\,^3F_2$			8	f
2396,65	712,42	3	1	$s\,^1D_2 - z\,^3D_1$				
96,38	716,80	3	1	$^3F_2 - y\,^3F_2$			4	
94,53	749,24	10	2	$Ni^+ : {}^2F\,{}^2G$			7	
93,12	773,80	15	1	$s\,^3D_2 - z\,^3D_2$				f
92,96	776,46		1					
88,92	847,16						5	
87,56	871,05	4	1	$s\,^1D_2 - 2p\,^3G_3$			4	
86,59	888,06	10	1	$s\,^3D_2 - x\,^3F_3$				f
84,40	926,47	6	1	$^3F_2 - 2p\,^3F_4$				f
79,73	42009,27			$s\,^1D_2 - 2p\,^3F_2$			1	
76,02	074,35	7	1	$s\,^3D_2 - x\,^3F_2$				f
75,60	081,77						4	
75,43	084,83							
65,68	258,27	1	1	$^3F_2 - 2p\,^3D_2$				v f
62,06	322,96	10	1	$^3F_3 - y\,^3F_3$			5	f
60,64	348,48	10	1	$^3F_2 - 2p\,^3F_2$			5	f
58,87	380,29	8	1	$s\,^3D_3 - y\,^3F_4$			5	f
56,87	416,18	10	1	$s\,^3D_2 - x\,^3F_4$			5	f
55,06	448,76	10	1	$s\,^3D_2 - z\,^3D_2$			5	f
47,53	548,87	15	1	$^3F_4 - y\,^3F_4$	2	+		f
46,64	601,14	4	1	$^3F_3 - y\,^3F_2$			6	f
46,09	611,09						6	
45,55	620,94	30	2 R	$^3F_4 - x\,^3F_4$	2	+	6	s
38,50	749,83	2	1	$s\,^3D_3 - x\,^3F_2$				
37,49	767,83	50	1	$^3F_4 - x\,^3F_3$	0	+	9	s
37,10	774,99		1	$s\,^3D_2 - y\,^3F_3$		+		
31,70	873,92	2	1	$^3F_2 - 2p\,^3D_3$			3	
29,97	905,74	50	2	$^3F_2 - 2p\,^3D_1$		+	9	m
25,80	982,76	50	3 R	$^3F_3 - 2p\,^3G_4$	1	+	?	s
21,39	43064,44	60	3 R	$^3F_2 - 2p\,^3G_3$		+	9	s
20,03	089,55	100	5 R	$^3F_4 - 2p\,^3G_5$	6	+		
18,78	112,91					+	9	
17,16	143,03	50	2 R	$^3F_3 - 2p\,^3D_2$	1	+	9	m
13,98	202,24	100	2 u	$^3F_2 - 2p\,^3F_3$	2	+	9	s
13,66	208,33		2 u					
12,34	232,95	50	3 R	$^3F_3 - 2p\,^3F_3$	1	+		m
10,96	258,83	100	3 R	$^3F_4 - 2p\,^3F_4$	4	+		
10,03	276,24		1					s
09,49	286,33		1					
07,35	326,33	3	1	$s\,^3D_2 - 2p\,^3D_3$			2	
02,97	408,76	10	3	$s\,^3D_1 - z\,^3D_1$			4	
00,77	450,25	20	2 u	$s\,^3D_3 - y\,^3F_3$			10	m

Tabelle I (Fortsetzung).

λ in Å	ν in Vakuum	I A	I E	Serie	Beobachter A.	Mc.	N. u. R.	L. u. W.
2263,15	43594,70	5	3	$s\,^3D_2 - 2p\,^3D_2$		+	10	
00,08	653,10	25	6	$^3F_4 - y\,^3F_3$		+		f
88,46	684,00	4	3	$s\,^3D_2 - 2p\,^3F_3$				m
87,40	704,20	8	2	$s\,^3D_1 - 2p\,^3F_2$				vf
71,96	44001,20	6	2	$s\,^3D_3 - 2p\,^3D_3$			3	m
67,61	085,60	2	2	$^3F_3 - 2p\,^3F_2$			5	
66,40	109,20	3	2	$s\,^3D_3 - 2p\,^3G_4$			5	
61,43	206,10	10	2	$^3F_4 - 2p\,^3D_3$			6	vf
59,56	242,70	7	3	$s\,^3D_1 - 2p\,^3D_1$			6	f
58,16	270,10	6	3	$s\,^3D_2 - 2p\,^3D_2$			6	f
55,89	314,60	2	2	$^3F_4 - 2p\,^3G_4$				f
54,84	335,30	8	2				1	
53,62	359,30	10	2	$s\,^3D_3 - 2p\,^3F_3$			5	f
51,52	400,60	3	2	$s\,^3D_2 - 2p\,^3G_3$			4	
44,51	539,30	3	3	$s\,^3D_2 - 2p\,^3F_2$		+	8	m

belangt, aber der Methode der Absorption von Dämpfen unterlegen ist und zwar in dem Sinne, daß sie nicht nur nicht gestattet die Linien des Bogens von denen des Funkens klar zu trennen, sondern auch eine Unterscheidung der verschiedenen Grundniveaus, die das Bogenspektrum hervorbringen, unmöglich macht.

Bezüglich der Resultate, die mit der Methode der Absorption von Dämpfen erlangt wurden, sind diejenigen von Angerer und Joos und von Majumdar sehr viel weniger vollständig als die unsrigen, weil angeblich die von den erst genannten Autoren angewandte Temperatur 2500° und die des danach genannten Autors 2000° betrug. Die von uns erreichte Höchsttemperatur überstieg nicht 2400°. Dagegen sind die Resultate von Mc. Lennan und Mc. Lay vollständiger als die unsrigen zu Beginn des ultravioletten Gebietes (von 3320 bis 3080), zeigen aber viel weniger Linien im Restgebiet des Ultravioletten; besonders wird zwischen 2821 und 2300 keine Linie erwähnt. Diese Autoren erwähnen nicht, bei welcher Temperatur sie gearbeitet haben, aber man kann auf Grund der Beschreibung der Versuchsanordnung annehmen, daß sie zwischen 2000° und 2500° schwankte.

Tabelle II.

Terme	Identifizierte Terme $j=5$	$j=4$	$j=3$	$j=2$	$j=1$
$2p\,^3G_{543}$	n'_5	r'_4	v'		
$y\,^3F_{432}$		c'_4	o'_3	u'	
$x\,^3F_{432}$		e'_4	l'_3	m'_2	
$2p\,^3D_{321}$			q'_3	t'_2	1_1
$z\,^3D_{321}$			a'_3	k'_2	l'_1

3. Struktur des Nickel-Spektrums Neue Multipletten.

Die Struktur des Nickelspektrums ist zuerst von Bechert und Sommer [8] bestimmt worden, dann von Bechert [9] und auch von Walters [10]. Russell [11] bespricht in seiner Arbeit über die Beziehungen innerhalb der Spektren der

Tabelle III.
Ni (*I*) Terme.

Konfigurationen	Terme r, l, j	Terme ν	Terme r, l, j	Terme ν
$(3d)^8\,(4s)^2$	$^3F_4$	0,00		
,,	$^3F_3$	1332,15		
,,	$^3F_2$	2216,55		
$(3d)^9\,(4s)$	$s\,^3D_3$	204,82		
,,	$s\,^3D_2$	879,82		
,,	$s\,^3D_1$	1713,11		
,,	$s\,^1D_2$	3409,95		
$(3d)^9\,(4p)$	$d\,^1F_3$	31031,00		
,,	$d\,^1D_2$	31441,65		
,,	$d\,^1P_1$	32982,26		
$(3d)^8\,(4s)\,(p)$	$lp\,^3G_5$	30922,65	$2p\,^3G_5$	43089,55
,,	$lp\,^3G_4$	30979,69	$2p\,^3G_4$	44314,60
,,	$lp\,^3G_3$	31786,10	$2p\,^3G_3$	45280,42
,,	$lp\,^1G_4$	33590,07		
,,	$lp\,^3F_4$	32973,31	$2p\,^3F_4$	43258,62
,,	$lp\,^3F_3$	33112,31	$2p\,^3F_3$	44565,03
,,	$lp\,^3F_2$	33610,92	$2p\,^3F_2$	45418,79
,,	$lp\,^1F_2$	35639,13		
,,	$lp\,^3D_3$	33500,73	$2p\,^3D_3$	44210,30
,,	$lp\,^3D_2$	34163,25	$2p\,^3D_2$	44474,82
,,	$lp\,^3D_1$	34408,49	$2p\,^3D_1$	45655,81
,,	$lp\,^1D_2$	36600,76		

Tabelle IV.

r, l, j	ν	r, l, j	ν
$z\,^3D_3$	40361,24	$y\,^3F_4$	42584,87
$z\,^3D_2$	42653,58	$y\,^3F_3$	43654,82
$z\,^3D_1$	45122,37	$y\,^3F_2$	43933,39
		$x\,^3F_4$	42620,94
		$x\,^3F_3$	42767,79
		$x\,^3F_2$	42954,77

Eisengruppe, die Konfigurationen, die die verschiedenen Terme des Spektrums des Nickels verursachen, und stellt die zahlenmäßigen Werte einiger Terme fest.

Unsererseits haben wir verschiedene von Bechert und Sommer festgestellte Werte, wofür die genannten Autoren nur den Wert der inneren Quanten bestimmt hatten, mit den Werten l und r bezeichnet. Die Tabelle II gibt die Einzelheiten der klassifizierten Terme.

Die Tabellen III und IV enthalten die numerischen Werte der Terme des Nickelspektrums, deren Kombinationen wir in der Absorption gefunden haben, außerdem jene, die wir in Übereinstimmung mit der Tabelle II festgestellt haben.

Die Tabelle IV enthält die anderen Terme, die wir festgestellt haben, deren Ursprung aber nicht genau angegeben werden kann; aller Wahrscheinlichkeit nach verdanken sie ihre Entstehung der Konfiguration $(3d)^8\,(4s)\,(s)$, oder auch wohl derjenigen $(3d)^9(d)$; wir haben sie mit den Buchstaben x, y und z bezeichnet.

Mit Hilfe der identifizierten Terme und der Grundterme ^3F und $s\,^3D$ haben wir die folgenden Multipletten zusammengestellt; und zwar sind dabei die Wellenlängen derjenigen Linien, die auf Grund unserer Resultate in Absorption erscheinen, stark gedruckt.

4. Besprechung der Resultate.

Die Tabelle VI bringt das Verhältnis der Zahl der angeregten Atome (N') zur Gesamtzahl aller

Tabelle V.

Multipletten.

$^3F - x\,^3F$:	$x\,^3F_4$	$x\,^3F_3$	$x\,^3F_2$
$^3F_4$	**2345,55** (30) s	**2337,48** (50) s	
$^3F_3$	**2421,23** (7) f	**2412,65** (10) f	**2401,85** (20) f
$^3F_2$		**2465,28** (2) f	2453,98 (4)
$s\,^3D - x\,^3F$:			
$s\,^3D_3$	**2356,87** (10) f	2348,74 (2)	2338,50 (2)
$s\,^3D_2$		**2386,58** (10) f	**2376,02** (7) f
$s\,^3D_1$			**2424,03** (5) f
$^3F - 2p\,^3G$:	$2p\,^3G_5$	$2p\,^3G_4$	$2p\,^3G_3$
$^3F_4$	**2320,03** (100) s	**2255,89** (2) f	2206,75 (3) ([12])
$^3F_3$		**2325,80** (50) s	2274,68 (2) ([12])
$^3F_2$			**2321,39** (60) s
$^3F - 2p\,^3D$:	$2p\,^3D_3$	$2p\,^3D_2$	$2p\,^3D_1$
$^3F_4$	**2261,43** (10) vf		
$^3F_3$	2331,70 (2)	**2317,16** (50) m	
$^3F_2$	2380,79 (2)	**2365,68** (1) vf	**2329,97** (50) m
$s\,^3D - 2p\,^3D$:			
$s\,^3D_3$	**2271,96** (6) m	**2258,16** (6) f	
$s\,^3D_2$	2307,35 (1) ([13])	2293,15 (5)	**2259,56** (7) f
$s\,^3D_1$		2337,81 (1) ([13])	2302,97 (10)
$^3F - y\,^3F$:	$y\,^3F_4$	$y\,^3F_3$	$y\,^3F_2$
$^3F_4$	**2337,10** (50) s	**2290,08** (25) f	
$^3F_3$	**2423,33** (4) f	**2362,06** (10) f	**2346,64** (4) f
$^3F_2$		2412,64 (1) ([13])	2396,38 (3)

([12]) und ([13]) bezieht sich auf Literaturangaben.

Atome (N), für die tiefen Niveaus des Nickelatoms und zwar bezogen auf eine absolute Temperatur von 2500°.

Tabelle VI.

Terme	ν	E	$N'/N = e^{-\frac{E}{2500\,R}}$
$^3F_3$	1332,15	0,164	1/2,1
$^3F_2$	2216,55	0,274	1/3,6
$s\,^3D_3$	204,82	0,025	1/1,1
$s\,^3D_2$	879,82	0,109	1/1,7
$s\,^3D_1$	1713,11	0,211	1/2,7
$s\,^1D_2$	3409,95	0,421	1/7,0

Das Problem ist hier komplizierterer Natur als im Falle des Zinns, denn hier sind nicht nur die zahlenmäßigen Differenzen zwischen den Niveaus in Berücksichtigung zu ziehen, sondern auch der Umstand, daß beim Nickel die Terme ^3F einer ganz anderen Konfiguration angehören als derjenigen, die die $\bar{D}$-Terme verursacht; es ist nämlich:

$$^3F \rightarrow {}^3D\,{}^1\bar{D} : (3d)^8\,(4s)^2 \rightarrow (3d)^9\,(4s)\,.$$

Die Überprüfung der experimentell gefundenen Resultate zeigt, daß die sehr kräftigen Linien, die in Absorption auftreten, der Mehrzahl nach als zum Niveau $^3F_4$ gehörig zu betrachten sind, ein anderer Teil zum Niveau $^3F_3$ und $^3F_2$ und nur eine einzige zum Niveau s^3D_2; dagegen kommen die Linien mittlerer Intensität hauptsächlich aus den $\bar{D}$-Niveaus. Hinsichtlich der Linien schwacher Intensität gilt das Gleiche wie für diejenigen mittlerer Intensität.

Tabelle VII.

Terme	Starke Linien (s)			Mittelstarke Linien (m)		
	Δr	Δl	Δj	Δr	Δl	Δj
$^3F_4$	0	0	0	0	0	0
"	0	0	+1			
"	0	−1	−1			
"	0	0	0			
$^3F_3$	0	−1	−1	+2	+1	+1
"				0	+1	+1
"				0	0	0
$^3F_2$	0	−1	−1	0	+1	+1
"	0	0	0			
$s\,^3D_3$				0	−1	−1
"				0	0	0
"				0	−1	0
"				0	0	0
$s\,^3D_2$	0	−1	−1	0	0	0
"				+2	0	0
"				0	−1	−1
"				0	−1	0
$s\,^3D_1$				0	0	0

Bei den starken Linien und bei fast allen mittlerer Intensität ist die Bedingung $\Delta r = 0$ erfüllt; außerdem stimmt das Vorzeichen von Δl mit demjenigen von Δj in fast allen Fällen überein und ist jedenfalls nicht verschieden.

Die Gleichung:

$$\frac{N'}{N} = e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (1)$$

läßt sich nicht genau auf die Atome anwenden, deren tiefe Niveaus nicht nur in zwei voneinander verschiedenen Elektronen-Kombinationen bestehen, sondern bei denen auch die numerischen Werte der Terme beider Kombinationen ineinander übergreifen, wie es beim Nickel der Fall ist.

Im Falle der starken Linien ist der überwiegende Einfluß des Niveaus $^3F_4$ (tiefstes Niveau) ganz offenbar; es folgen dann die beiden anderen Niveaus ^3F und schließlich figuriert nur eine einzige starke Linie aus den Niveaus $\bar{D}$, die dem Niveau $^3D_2$ angehört. Dagegen erscheint bei den Linien mittlerer und schwacher Intensität der überwiegende Einfluß der $\bar{D}$-Niveaus.

Diese Tatsachen berechtigen uns festzustellen, daß die Beziehung zwischen der Zahl der Atome des Zustandes $(3d)^9(4s)$ bei der absoluten Temperatur von 2500°, bei der wir arbeiteten, und der Zahl der Atome im natürlichen Zustande $(3d)^8(4s)^2$ geringer ist, als sich auf Grund der Gleichung (1) errechnen läßt.

Um eine genauere Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten zu erzielen, ist es notwendig, den Ausdruck für $\frac{N'}{N}$ abzuändern, wobei die Energie zu berücksichtigen ist, die notwendig ist, um von einer Konfiguration zur anderen zu gelangen. Wir erhalten daher:

$$\frac{N'}{N} = e^{-\frac{E+\Delta E}{RT}}, \qquad (2)$$

wobei ΔE diejenige Energie ist, die notwendig ist, um von der normalen Konfiguration zu der energetisch nächstliegenden zu gelangen, das heißt, es ist:

$$(3d)^8\,(4s)^2 \rightarrow (3d)^9\,(4s) = \Delta E\,. \qquad (3)$$

Bleibt noch, den Wert von ΔE zu bestimmen; wenn wir annehmen, daß er gleich der Differenz $^3F_4 - s^1\bar{D}_2$, in Volts ausgedrückt, ist, so erhalten wir $\Delta E = 0{,}421$ Volts. In Übereinstimmung mit der Gleichung (2) wäre die Zahl der Atome in den verschiedenen Niveaus $\bar{D}$ die folgende:

Tabelle VIII.

Terme	$E+\Delta E$	$N'/N=e^{-\frac{E+\Delta E}{2500R}}$
$s\,^3D_3$	0,446	1/8,0
$s\,^3D_2$	0,530	1/11,7
$s\,^3D_1$	0,632	1/19,0
$s\,^1D_2$	0,842	1/50,0

was eine bessere Übereinstimmung mit den experimentell gewonnenen Resultaten erkennen läßt.

Meggers und Walters (14) sagen, daß die Niveaus ^3D bei der Produktion der Absorptionslinien größere Bedeutung haben. Diese Autoren haben vermittels der Methode des Unter-Wasser-Funkens 60 Linien mit $\Sigma i = 1160$ für die Niveaus ^3F und 77 Linien mit $\Sigma i = 2410$ für die Niveaus ^3D gefunden*). Diese Beobachtung stimmt mit der unsrigen überein, wenigstens insoweit, als die Zahl der Linien übereinstimmt. Die Resultate gehen aber auseinander hinsichtlich der einzelnen Intensitäten dieser Linien. Wir nehmen an, daß unsere Resultate, dank der verwendeten Methode, die genaueren sind, und daß die Niveaus ^3F offenbar eine Begünstigung bei der Produktion der starken Absorptionslinien erfahren.

5. Schlußfolgerungen.

1. Wir haben das Absorptionsspektrum des Nickeldampfes bei der Temperatur von 2500° (absolut) untersucht. Unsere Resultate stimmen mit denen anderer Autoren überein (Mc. Lennan und Mc. Lay, Angerer und Joos und Majumdar), und sind in gewissen Regionen vollständiger.

2. Wir haben einige Terme des Bogenspektrums des Nickels klassifiziert, wofür Bechert und Sommer nur die Zahl j bestimmt hatten. Mit Hilfe dieser Termen haben wir fünf neue Multipletten bestimmt.

3. Die Anwendung der Gleichung (1) auf den Fall des Nickels führt uns dazu, festzustellen, daß für diejenigen Atome (wie Nickel), deren tiefe Niveaus nicht nur in zwei verschiedenen Konfigurationen entstehen, sondern bei denen auch die Werte der Termen beider Konfigurationen ineinander übergreifen, die Notwendigkeit besteht, die erwähnte Gleichung durch folgende zu ersetzen, wobei ΔE diejenige Energie ist, die notwendig ist, um von einer zur anderen Konfiguration überzugehen. Die neue Gleichung lautet:

$$\frac{N'}{N} = e^{-\frac{E+\Delta E}{RT}}.$$

*) Σi bedeutet Summe der Intensitäten der betrachteten Linien.

Literaturangaben

1) R. G. Loyarte und T. Williams, Contribuciones al Estudio de las Ciencias, Serie matemático fisica **4**, S. 481, 1928 und Physik. Zeitschr. **30**, S. 68, 1929.
2) E. Angerer und G. Joos, Ann. der Phys. **74**, S. 743, 1924.
3) J. C. Mc Lennan und A. B. Mc Lay, Proc. Royal Soc. (Canada) **19** (Abt. 3) S. 109, 1925.
4) K. Majumdar, Zeitschr. f. Phys. **39**, S. 563, 1926.
5) A. E. Narayan und K. R. Rao, Proc. Phys. Soc. London, **38**, S. 354, 1925—26.
6) Majumdar, siehe 4.
7) W. F. Meggers und F. M. Walters jr., Scient. Papers, B. of Standards, **22**, S. 221, 1927.
8) K. Bechert und L. A. Sommer, Ann. d. Phys. **77**, S. 351, 1925.
9) K. Bechert, Ann. d. Phys. **77**, S. 537, 1925.
10) F. M. Walters, Journ. Washington Academy **15**, S. 88, 1925.
11) H. N. Russell, Astrophys. Journ. **66**, S. 193, 1927.
12) S. Piña de Rubies, Tables Annuelles **5**, erster Teil, S. 418.
13) S. Hamm, Tables Annuelles **4**, erster Teil, S. 409.
14) Meggers und Walters, siehe 7, S. 221.

La Plata, Instituto de Fisica de la Universidad, Juli 1929.

(Eingegangen 19. Aug. 1929.)

Eine Vektordarstellung der photometrischen Größen.

Von M. M. Gurevič.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die Lichtstärke und die Helligkeit als vektorielle Größen aufzufassen sind. Der Lichtstrom ist als Strom eines besonderen Lichtvektors zu betrachten. Die Grundbeziehungen zwischen den vektoriell ausgedrückten photometrischen Größen werden aufgestellt.

§ 1. Einführung.

Gegenwärtig ist es im allgemeinen Brauch, alle photometrischen Größen, trotz ihrer deutlich ausgeprägten vektoriellen Eigenschaften, als skalare Größen anzusehen. Im Verlauf der letzten Jahrzehnte hat man diesem Umstand schon Aufmerksamkeit gewidmet. Zuerst war die Möglichkeit der vektoriellen Beschreibung von photometrischen Beziehungen für den Fall der ausstrahlenden Flächen von gleichmäßiger Helligkeit[1]), als ein mathematisch interessanter Fall,

1) R. Herman, M. A. Geometrical Optics, Cambridge, 1900, p. 212. — E. P. Hyde, Bureau of Stand., Bull. I, Vol. 3, 1907, p. 81. — V. A. Fock, Verh. des Optischen Instituts in Leningrad, Vol. III, No. 28, 1924. — Z. Yamanouti, Res. of the Electrot. Lab. Min. of Com., Tokyo, 1924.

notiert, dann aber auch allgemeiner — für die Oberflächen von ungleichmäßiger Helligkeit[1]).

Der allgemeine Fall des willkürlichen Ausstrahlers ist in der Arbeit von A. Gerschun und des Verfassers „Das Lichtfeld" behandelt (mit Hilfe der Vektoranalysis)[2]).

§ 2. Leuchtender Punkt.

Zur Untersuchung der photometrischen Größen übergehend, wollen wir vom einfachen Falle des leuchtenden Punktes anfangen.

Die Grundgröße für den leuchtenden Punkt ist die Lichtstärke. Die Lichtstärke charakterisiert

Fig. 1.

die Ausstrahlung des Punktes in der gegebenen Richtung und kann sich je nach der letzteren verändern. Insofern die Lichtstärke eine Größe, die mit einer bestimmten Richtung verbunden ist, haben wir alle Gründe, sie als einen Vektor zu betrachten. Den Vektor der Lichtstärke wollen wir durch den Buchstaben $\mathfrak{J}$ bezeichnen (Fig. 1).

Die Kurven der Lichtverteilung, die man schon längst bei der Charakteristik der Lichtquellen anwendet, sind nichts anderes als eine graphische Darstellung des Vektorfeldes der Lichtstärke.

Es sei bemerkt, daß der Begriff der Lichtstärke nur für die Punktquelle einen Sinn hat, und bei dem Übergang zur Betrachtung der Flächenausstrahlung ganz unbestimmt wird.

Setzen wir in der Entfernung r vom leuchtenden Punkte S (Fig. 2) das Flächenelement ds mit

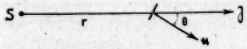


Fig. 2.

der Normale $\mathfrak{n}$. Sei der Winkel zwischen dem Vektor der Lichtstärke $\mathfrak{J}$ und der Normale $\mathfrak{n}$ durch Θ bezeichnet.

Dann ist die Beleuchtung E auf dem Flächenelemente ds

$$E = \frac{\mathfrak{J}}{r^2}\cos\Theta. \qquad (1)$$

1) A. Gerschun, Verh. des Optischen Instituts in Leningrad, Vol. IV, No. 38, 1928.

2) A. Gerschun und M. Gurevič, Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. Phys. Abt., B. 60, No. 4, S. 355.

Wir führen einen neuen Vektor

$$\mathfrak{E} = \frac{\mathfrak{J}}{r^2} \qquad (2)$$

ein, dessen Richtung mit derjenigen des Vektors $\mathfrak{J}$ zusammenfällt, und der Betrag des Vektors $\mathfrak{n}$ sei gleich eins.

Dann kann der Ausdruck (1) folgenderweise dargestellt werden

$$E = (\mathfrak{E}, \mathfrak{n}). \qquad (3)$$

Auf diese Weise kann die Beleuchtungsstärke — eine reine Skalargröße — ganz einfach mit Hilfe der Vektoren ausgedrückt werden als das skalare Produkt des Vektors $\mathfrak{E} = \frac{\mathfrak{J}}{r^2}$ (welchen wir „Lichtvektor" nennen werden) mit dem Einheitsvektor der Normale zum beleuchteten Flächenelement.

Wir können den Raum um den leuchtenden Punkt als das Feld des Lichtvektors („das Lichtfeld") auffassen, das einen radialen Charakter hat, und dessen Stärke umgekehrt proportional dem Quadrate der Entfernung ist.

Betrachten wir jetzt den Lichtstrom $d\Phi$, welcher von der Lichtquelle S auf die Fläche ds fällt.

Bekanntlich ist der Lichtstrom das Produkt der Beleuchtungsstärke mit dem Flächeninhalt. Folglich ist der gesuchte Strom $d\Phi$ gleich:

$$d\Phi = E\,ds = (\mathfrak{E}, \mathfrak{n})\,ds.$$

Führen wir den Vektor des Flächenelementes $d\mathfrak{s}$, der seinem Betrage nach dem Flächeninhalt des Elementes ds gleich und längs der Normale $\mathfrak{n}$ gerichtet ist, ein, so kann die vorhergehende Beziehung auf folgende Art dargestellt werden:

$$d\Phi = (\mathfrak{E}, d\mathfrak{s}). \qquad (4)$$

Der Lichtstrom Φ, welcher auf die endliche Oberfläche s fällt, wird durch das Integral, das über der Oberfläche s verbreitet ist, ausgedrückt

$$\Phi = \int_s (\mathfrak{E}, d\mathfrak{s}), \qquad (5)$$

wo

$$\mathfrak{E} = \frac{\mathfrak{J}}{r^2}.$$

Die Beziehung (5) zeigt, daß der Lichtstrom des leuchtenden Punktes der Strom des Lichtvektors $\mathfrak{E}$ ist.

§ 3. Beliebiger Strahler.

Gehen wir zur Lichtquelle von willkürlicher Größe über, so können wir immer ihre Oberfläche in eine große Anzahl von Elementen dS auf solche Art teilen, daß jedes Element als ein Punkt betrachtet werden kann. Wollen wir eines von

diesen Elementen dS betrachten. Die Lichtstärke eines jeden von ihnen wird in einer gewissen Richtung von seiner Helligkeit in dieser Richtung abhängen.

Da die Helligkeit des Flächenelements mit einer bestimmten Richtung verbunden ist, so müssen wir einen neuen Vektor — den Vektor der Helligkeit — einführen. Bezeichnen wir durch den Buchstaben $\mathfrak{B}$ den Vektor der Helligkeit des Elementes dS in der Richtung zum Punkte P

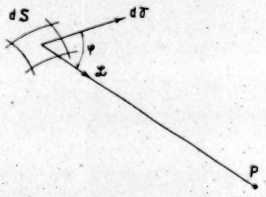


Fig. 3.

(Fig. 3) in welchem wir die Lichtstärke der ganzen Fläche bestimmen wollen.

Der Winkel zwischen der Richtung $\mathfrak{B}$ und der Richtung der Normale zu dS sei φ. Dann wird die Lichtstärke $d\mathfrak{J}$ vom Elemente dS im Punkte P sein

$$d\mathfrak{J} = \mathfrak{B}\, dS \cos\varphi\,,$$

oder, führen wir den Vektor $d\mathfrak{S}$ des Flächenelementes ein, dessen Betrag dem Flächeninhalt dS gleich ist und welcher längs der Normale zu dS gerichtet ist, so haben wir

$$d\mathfrak{J} = (\mathfrak{B}\,, d\mathfrak{S})\,\mathfrak{r}_0 \qquad (6)$$

wo $\mathfrak{r}_0$ — der Einheitsvektor der Richtung von dS zum Punkte P ist.

Die Lichtstärke $\mathfrak{J}$ der ganzen Lichtquelle, deren Flächeninhalt S ist, kann als vektorielles Integral bestimmt werden:

$$\mathfrak{J} = \int_S (\mathfrak{B}\,, d\mathfrak{S})\,\mathfrak{r}_0\,.$$

In großer Entfernung von der Lichtquelle werden alle $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{r}_0$ einander parallel sein, und bringen wir den in diesem Falle konstanten Vektor $\mathfrak{r}_0$ vor das Integralzeichen, so erhalten wir

$$\mathfrak{J} = \mathfrak{r}_0 \int_S (\mathfrak{B}\,, d\mathfrak{S})\,,$$

wo die Integralgröße (skalare) mit der gewöhnlichen (auch skalaren) Größe der Lichtstärke zusammenfällt, da sie eine algebraische Summe der Projektionen von Flächenelementen, aus deren jedes mit seiner Helligkeit multipliziert ist, darstellt.

Auf diese Weise gibt uns die Einführung des Vektors der Lichtstärke die Möglichkeit, diesen Begriff auf den Fall einer willkürlichen Lichtquelle auszudehnen. Hieraus folgt, daß die Lichtstärke einer Quelle von endlicher Größe eine Funktion der Entfernung von der Quelle ist[1]).

Zur Untersuchung der Beleuchtungsstärke und des Lichtvektors von einer beliebigen Quelle

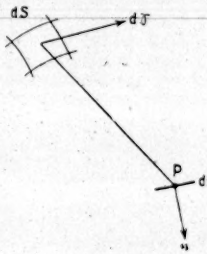


Fig. 4.

übergehend, wollen wir zum Flächenelemente dS des ausstrahlenden Körpers zurückkehren.

Lassen wir alle früheren Bezeichnungen bestehen und betrachten wir das Flächenelement ds (Fig. 4) im Punkte P.

Die elementare Beleuchtungsstärke dE auf der Fläche ds durch das Element dS, ist laut (3), (2) und (6)

$$dE = (d\mathfrak{E}\,, \mathfrak{n}) = \left(\frac{d\mathfrak{J}}{r^2}\,, \mathfrak{n}\right) = \left(\frac{(\mathfrak{B}\cdot d\mathfrak{S})\,\mathfrak{r}_0}{r^2}\,, \mathfrak{n}\right). \qquad (7)$$

Die volle Beleuchtungsstärke E ergibt sich durch das Summieren aller solcher elementaren Beleuchtungsstärken von allen Elementen dS

$$E = \int_S (d\mathfrak{E}\,, \mathfrak{n})$$

oder, bringen wir den konstanten Multiplikator $\mathfrak{n}$ vor das Integralzeichen, so haben wir

$$E = \left(\mathfrak{n}\,, \int_S d\mathfrak{E}\right) = (\mathfrak{n}\,, \mathfrak{E})\,, \qquad (8)$$

wo

$$\mathfrak{E} = \int_S d\mathfrak{E} = \int_S \frac{(\mathfrak{B}\,, d\mathfrak{S})}{r^2}\,\mathfrak{r}_0\,. \qquad (9)$$

Die Beziehung (8) zeigt, daß die Beleuchtungsstärke E als das skalare Produkt des Einheitsvektors der Normale $\mathfrak{n}$ mit einem gewissen Vektor $\mathfrak{E}$ dargestellt werden kann. Dieser Vektor $\mathfrak{E}$ wird durch das Summieren der elementaren Lichtvektoren $d\mathfrak{E}$, von jedem Flächenelemente der Quelle erhalten und stellt den Lichtvektor von der ganzen Fläche S dar.

1) E. P. Hyde, Bureau of Standards, Bull. I, Vol. 3, 1907, p. 81.

Da die Lichtquelle einen bestimmten Lichtvektor $\mathfrak{E}$ in jedem Punkte des umgebenden Raumes bildet, so kann man vom Felde des Lichtvektors, oder vom „Lichtfelde" sprechen[1]).

Es sei bemerkt, daß die Formel (8) die Möglichkeit der Verbreitung des Integrals über die Oberfläche S voraussetzt, oder, mit anderen Worten, daß das Licht von allen Elementen dS auf die Fläche ds gelangen kann.

In dem Falle, wenn die Ebene des Elementes ds die Oberfläche S durchschneidet (Fig. 5),

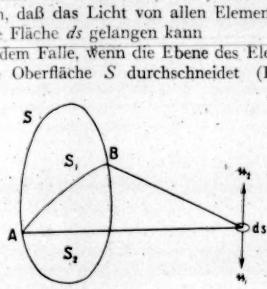


Fig. 5.

kann ein Teil der Elemente dS (der unter der Ebene $ABds$ liegt) das Licht auf die obere Seite der Fläche ds nicht senden, und dieser Umstand muß bei der Bestimmung der Beleuchtungsstärke in Betracht gezogen werden. In diesem Falle wird die Linie AB die Oberfläche S in zwei Teile S_1 und S_2 teilen, und es ist ganz natürlich, auch den Lichtvektor entsprechend in zwei Komponente zu zerlegen:

$$\mathfrak{E}_1 = \int_{S_1} d\mathfrak{E} \tag{10}$$

und

$$\mathfrak{E}_2 = \int_{S_2} d\mathfrak{E}\,. \tag{11}$$

Es ist klar, daß

$$\mathfrak{E}_1 + \mathfrak{E}_2 = \mathfrak{E}\,. \tag{12}$$

Führen wir zwei Normalen zum Elemente ds $\mathfrak{n}_1$ und $\mathfrak{n}_2$ ein (Fig. 5), so haben wir die folgenden Ausdrücke für die Beleuchtungsstärken zweier Seiten des Elementes ds

$$E_1 = (\mathfrak{E}_1, \mathfrak{n}_1) \tag{13}$$

und

$$E_2 = (\mathfrak{E}_2, \mathfrak{n}_2) = -(\mathfrak{E}_2, \mathfrak{n}_1)\,, \tag{14}$$

weil $\mathfrak{n}_2 = -\mathfrak{n}_1$.

1) Oft wird vom „Lichtzentrum" der Lichtquelle gesprochen. Da das Lichtfeld im allgemeinen Falle nicht homozentrisch ist (außer dem Falle des leuchtenden Punktes), so sehen wir gleich, daß tatsächlich solch ein Punkt nicht vorhanden ist, oder wenns beliebt, es eine unendliche Menge solcher gibt, das heißt — für jeden Punkt des Lichtfeldes sein eigenes Zentrum, das auf der Fortsetzung des Lichtvektors liegt.

Subtrahieren wir (14) von (13), so erhalten wir

$$E_1 - E_2 = (\mathfrak{E}_1 + \mathfrak{E}_2, \mathfrak{n}_1) = (\mathfrak{E}, \mathfrak{n}_1)\,. \tag{15}$$

Der Ausdruck (15) zeigt: fällt das Licht auf beide Seiten des Elementes ds, so gibt uns das Skalarprodukt des Einheitsvektors der Normale mit dem Lichtvektor die Differenz der Beleuchtungsstärken beider Seiten des Elementes ds.

Um zu zeigen, daß auch im allgemeinen Falle der willkürlichen Quelle der Lichtstrom der Strom eines Vektors ist, wollen wir wieder so wie im Falle des leuchtenden Punktes verfahren. Der Lichtstrom ist das Produkt der Beleuchtungsstärke mit dem Flächeninhalt. Demnach wird der Lichtstrom $d\Phi$, der aus einer beliebigen Quelle auf das Element ds fällt, so ausgedrückt werden

$$d\Phi = E\,ds = (\mathfrak{E}, \mathfrak{n})\,ds\,,$$

oder, führen wir wieder den Vektor $d\mathfrak{s}$ ein, der seinem Betrage nach dem Flächeninhalt des Elementes ds gleicht und längs der Normale $\mathfrak{n}$ zum ds gerichtet ist, so erhalten wir

$$d\Phi = (\mathfrak{E}, d\mathfrak{s})\,.$$

Der Strom Φ, der auf die endliche Oberfläche s fällt, wird durch das Integral

$$\Phi = \int_s (\mathfrak{E}, d\mathfrak{s}) \tag{16}$$

ausgedrückt, wo $\mathfrak{E}$ — der Lichtvektor — seinerseits das Integral

$$\mathfrak{E} = \int_S \frac{(\mathfrak{B}, d\Sigma)}{r^2}\,\mathfrak{r}_0 \tag{9}$$

ist.

Der Ausdruck (16) erlaubt für den allgemeinen Fall folgendes auszusagen[1]):

Der Lichtstrom ist der Strom des Lichtvektors.

Fällt das Licht auf die Oberfläche s von beiden Seiten, so gibt uns das Integral (16) die Differenz der Ströme, welche von zwei Seiten auf s fallen, weil in diesem Falle die Größe $(\mathfrak{E}, \mathfrak{n})$ nicht die Beleuchtungsstärke des Elementes ds, sondern die Differenz der Beleuchtungsstärken seiner Seiten gibt.

§ 4. Das Lichtfeld.

Gehen wir jetzt zur Untersuchung des allgemeinen Falles des Lichtfeldes, unabhängig von der Quelle, über und halten wir uns etwas ausführlicher bei seinen Eigenschaften auf.

Wir denken uns das Flächenelement ds im Lichtfelde.

Das Licht fällt darauf von beiden Seiten, wobei die Differenz der Beleuchtungsstärken

1) Zum ersten Male war dieser Satz von A. Gerschun ausgesprochen.

einer Seite, laut (15) ein skalares Produkts $(\mathfrak{E}, \mathfrak{n})$ ist.

Ändern wir die Richtung des Elementes ds und, folglich, auch die der Normale $\mathfrak{n}$, so erhalten wir zwei Grenzfälle:

1. Die Normale $\mathfrak{n}$ fällt ihrer Richtung nach mit dem Vektor $\mathfrak{E}$ zusammen. Der zwischen ihnen eingeschlossene Winkel ist gleich Null und das Skalarprodukt $(\mathfrak{E}, \mathfrak{n})$, wie auch die Differenz der Beleuchtungsstärken erreichen ihr Maximum.

Ist dabei eine der Beleuchtungsstärken gleich Null, so wird die Beleuchtungsstärke der anderen Seite der Größe $(\mathfrak{E}, \mathfrak{n})$ gleichen.

2. Die Normale $\mathfrak{n}$ liegt zum Vektor $\mathfrak{E}$ senkrecht. In diesem Falle ist das Skalarprodukt gleich Null und beide Seiten haben gleiche Beleuchtungsstärken. Dabei liegt der Vektor $\mathfrak{E}$ in der Ebene des Elementes ds und wählen wir ihn zur Rotationsachse, so wird in jeder beliebigen Lage die Gleichheit der Beleuchtungsstärken beider Seiten des Elementes ds unverändert bleiben.

Wir führen den Begriff der Lichtlinie ein, von solcher Beschaffenheit, daß in jedem ihrer Punkte die Richtung der Tangente mit derjenigen des Lichtvektors zusammenfällt.

Wir denken uns das Flächenelement ds_1, ziehen durch jeden Punkt seiner Grenze eine Lichtlinie (Fig. 6). Diese Linien, willkürlich weit

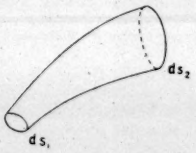


Fig. 6.

fortgesetzt, bilden die Mantelfläche einer Röhre, die wir „Lichtröhre" nennen werden.

Wir schließen die Lichtröhre an einer bestimmten Stelle mit dem Elemente ds_2 ab und betrachten ihr Volumen v, das zwischen den Elementen ds_1 und ds_2 eingeschlossen ist. Es sei $\mathfrak{E}_1$ — der Lichtvektor auf dem Elemente ds_1 und $\mathfrak{E}_2$ — der Lichtvektor auf dem Elemente ds_2. Da die Beleuchtungsstärke eines jeden Elementes der Röhrenmantelfläche von beiden Seiten gleich ist, so ist der Lichtstrom, der durch die Mantelfläche in das Volumen v eindringt, dem durch sie aus dem Volumen v ausströmenden Lichtstrome gleich.

Gibt es im Volumen v keine Quellen des Lichtstromes (weder positive noch negative), so fordert das Gesetz der Erhaltung der Energie bei Vorhandensein eines stationären Lichtfeldes, daß der in das Volumen v durch das Element ds_1 eindringende Strom und der aus demselben durch das Element ds_2 herausströmende einander gleich sind. Oder, daß

$$(\mathfrak{E}_1, d\mathfrak{s}_1) = -(\mathfrak{E}_2, d\mathfrak{s}_2)$$

wo $d\mathfrak{s}_1$ und $d\mathfrak{s}_2$, den Elementen ds_1 und ds_2 entsprechende Vektoren sind.

Je breiter die Lichtlinien auseinander gehen, desto kleiner wird die Größe des Lichtvektors. Im allgemeinen Falle des Lichtfeldes erfordert das Gesetz der Erhaltung der Energie

$$\operatorname{div} \mathfrak{E} = O$$

für alle Punkte des Feldes, wo keine Lichtquellen vorhanden sind. Es kann rein mathematisch gezeigt werden, daß der durch den Ausdruck (9) eingeführte Vektor $\mathfrak{E}$ tatsächlich dieser Forderung genügt[1]).

§ 5. Schluß.

Die oben dargelegte Theorie des Lichtfeldes gibt uns die Möglichkeit, eine Reihe praktisch nützlicher Folgen auszuführen.

Im speziellen Falle der Flächen von gleichmäßiger Helligkeit gibt die allgemeine Theorie die Möglichkeit, sehr einfach die durch sie hervorgerufene Beleuchtungsstärke zu berechnen, besonders in den Fällen, wo die Fläche die Form eines Vieleckes hat. Dieser Fall ist besonders wichtig bei der Berechnung der Tagesbeleuchtung durch Fenster[2]) beliebiger Form.

Da wir die Ausstrahlungsart der Fläche in keiner Weise spezifiziert haben, so können wir außerdem alle Folgen der Theorie auf das Lichtfeld in einem beliebigen Raume, mit beliebigen Leuchten und beliebig reflektierenden Wänden und Decken übertragen.

Auf Grund der dargelegten Eigenschaften des Lichtfeldes ist es nicht schwer, einen kleinen und einfachen Apparat für die Bestimmung des Betrags und der Richtung des Lichtvektors in einem beliebigen Punkte zu konstruieren. (Der Apparat wird angefertigt.)

Die Untersuchung des Lichtfeldes in verschiedenen Räumen und besonders mit Hilfe von Modellen, kann ein sehr reiches Material für das Studium des Einflusses der verschiedenen Faktoren auf die Verteilung des Lichtes bieten.

Zum Schluß halte ich es für meine angenehme Pflicht, Herrn Professor S. O. Maisel und Herrn A. A. Gerschun meinen innigsten Dank für eine Reihe wertvoller Anweisungen auszudrücken.

Leningrad, Photometrisches Laboratorium des Optischen Staats-Instituts.

1) A. Gerschun und M. Gurevič, „Das Lichtfeld" l. c.

2) Die Entwicklung dieser Methode siehe Artikel von A. Gerschun, „Die Berechnung der Tagesbeleuchtung". Verh. d. Optischen Instituts in Leningrad. Bd. V, No. 44, S. 25, 1929.

(Eingegangen 17. Juli 1929.)

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DER THEORETISCH-PHYSIKALISCHEN KONFERENZ IN CHARKOW (19.—25. MAI 1929).

Das Ukrainische Physikalisch-Technische Institut hat am 19.—26. Mai 1929 in Charkow eine Konferenz über die Fragen der neuen Einsteinschen Feldtheorie und der Quantenmechanik veranstaltet. Im folgenden wird der Inhalt der Vorträge kurz wiedergegeben, und zwar zunächst die Vorträge der Herren V. Fréedericksz, A. Isakson, J. Grommer, H. Mandel, Ig. Tamm, M. Leontowitsch, V. Fock, D. Iwanenko, V. Ambarzumian und L. Landau, die den ersten Teil dieses Berichtes bilden. Der zweite Teil, der in einer weiteren Nummer dieser Zeitschrift erscheinen wird, enthält die Vorträge der Herren J. Frenkel, W. Heitler, G. Gamow und P. Jordan.

D. Iwanenko. V. Fock.

Erster Teil.

V. Fréedericksz und A. Isakson (Leningrad), Einige Bemerkungen über die Feldgeometrie.

In diesem einleitenden Vortrag haben wir zunächst einen kurzen Überblick über einige die Geometrie bestimmenden Größen gegeben, die in physikalischen Anwendungen von Wichtigkeit sind. Zu diesen Größen gehören bekanntlich der fundamentale metrische Tensor und die Koeffizienten der parallelen Übertragung.

Weiter führten wir eine Klassifikation der Geometrien an. Das Schema dieser Klassifikation bei der einschränkenden Voraussetzung, daß die ko- und kontravarianten Koeffizienten der parallelen Übertragung einander gleich sind, hat die folgende Gestalt:

A. Klassifikation in bezug auf Übertragungen.

I. Klassifikation nach der Symmetrie der Übertragungen.

1. Die nicht symmetrische Übertragung
$$\Gamma^l_{ik} - \Gamma^l_{ki} \neq 0.$$
2. Die symmetrische Übertragung
$$\Gamma^l_{ik} - \Gamma^l_{ki} = 0.$$

II. Klassifikation nach der Änderung der metrischen Größen bei der Übertragung.

1. Die allgemeine Übertragung,
2. Konforme, oder winkeltreue Übertragung,
3. Metrische, oder maßtreue Übertragung.

B. Klassifikation nach der Krümmung.

I. Zyklische Räume.

Der Riemannsche Krümmungstensor ist nicht gleich Null.

II. Azyklische Räume.

Der Riemannsche Krümmungstensor ist gleich Null.

Die Stelle der Geometrie von Eddington in diesem Schema ist durch die Eigenschaften

(A, I, 2), (A, II, 1), (B, I)

charakterisiert.

Die Stelle der Weylschen Geometrie ist durch die Eigenschaften:

(A, I, 2), (A, II, 2), (B, I),

die der Riemannschen durch die Eigenschaften

(A, I, 2), (A, II, 3), (B, I),

die der Pseudoeuklidschen durch die Eigenschaften

(A, I, 2), (A, II, 3), (B, II),

und die der letzten Einsteinschen durch die Eigenschaften

(A, I, 1), (A, II, 3), (B, II)

charakterisiert[1]).

Da die vorstehende Konferenz manche Fragen der neuen Einsteinschen Theorie in bezug auf die neue Quantenmechanik besprechen mußte, so haben wir auf die Frage hingewiesen, ob eine einheitliche Feldtheorie wie diejenige von Einstein prinzipiell zu quantenmechanischen Begriffen direkt eine Beziehung haben kann.

Diese Frage scheint dadurch begründet zu sein, daß die Quantenmechanik im Gegensatz zur Relativitätstheorie in mancher Hinsicht mikrophysikalischen Charakter hat.

J. Grommer (Minsk), Eine kleine Bemerkung zur neuen Einsteinschen Feldtheorie.

In der neuen einheitlichen Feldtheorie Einsteins sind die Größen, welche die Raumstruktur charakterisieren, also die Komponenten ${}^i h_a$ des i^{ten} Beines der orthogonalen Kongruenz, in größerer Anzahl, als die Feldgrößen, vorhanden.

1) Siehe Reichenbacher, Zeitschr. f. Phys. **53**, 683, 1929 und I. A. Schouten, Der Ricci-Kalkül S. 75.

Wenn man ein Variationsprinzip nach den Raum-Größen ${}^{i}h_{\alpha}$ aufstellt, so wird die Anzahl der Gleichungen, welche aus den Variationen nach den ${}^{i}h_{\alpha}$ abgeleitet sind, größer als die Anzahl der Feldgrößen sein. Dies entspricht Einsteins Bestreben, ein überbestimmtes System von partiellen Differentialgleichungen zu bekommen. Bei einem solchen überbestimmten System kann man erwarten, daß ihre Verträglichkeit gewisse Beziehungen zwischen den universellen Konstanten, evtl. auch eine Gebundenheit der Konstanten und ihrer intermediären Integrale an diskrete Werte, liefern wird.

Ein Bewegungsgesetz hat Einstein noch nicht aufgestellt. Würde man das Bewegungsgesetz der Elementarteilchen aus den überbestimmten Feldgleichungen ableiten können, so kann man sich denken, daß dieses Bewegungsgesetz nur diskrete Bahnen, im Sinne der Quantentheorie, gestatten wird.

Nun noch eine kleine Bemerkung.

In dieser Theorie Einsteins gibt es zwei Arten von Parallelverschiebungen eines Vektors: erstens — mit den nicht symmetrischen Δ_{ik}^{l}, zweitens — mit den symmetrischen Riemannschen Γ_{ik}^{l}. Es ist $\Gamma_{ik}^{l} - \Delta_{ik}^{l}$ ein Tensor.

Setzen wir:

$$\Gamma_{ik}^{l} - \Delta_{ik}^{l} = P_{ik}^{l} = \zeta_{ik}^{l} + \lambda_{ik}^{l}, \qquad (1)$$

wobei ζ, λ den symmetrischen bzw. den antisymmetrischen Teil von P bedeuten, (in den unteren Indizes).

Einstein benutzt nur den antisymmetrischen Teil λ_{ik}^{l}. Diese Bevorzugung des antisymmetrischen Teiles ist dadurch angezeigt, daß man die Verjüngung dieses Tensors als elektromagnetisches Vektor-Potential braucht, während die Verjüngung von P_{ik}^{l} also $P_{im}^{m} \equiv 0$ ist. Deshalb bevorzugt Einstein die λ_{ik}^{l} und deutet λ_{im}^{m} als elektromagnetisches Vektor-Potential. Für die Bildung von Invarianten genügen schon die λ_{ik}^{l} und die g_{ik}. Es lassen sich auch die ζ durch die λ und g_{ik} ausdrücken. Es wird:

$$\zeta_{ik}^{l} = -\left(\lambda_{kn,m} + \lambda_{in,m}\right) g^{ln} \qquad (2)$$

$$\lambda_{pq,r} = \lambda_{pq}^{s} g_{sr}. \qquad (2{,}1)$$

Dies folgt daraus, daß die beiden Parallelverschiebungen, sowohl mittels der Δ wie der Γ die Länge eines Vektors ungeändert lassen. Daraus folgt, daß sowohl die Γ wie Δ Lösungen der Gleichungen:

$$\frac{\partial g_{ik}}{\partial x_l} - C_{il}^{m} g_{km} - C_{kl}^{m} g_{im} = 0 \qquad (3)$$

sind, aufgefaßt als Gleichungen für die C als Unbekannte. Γ ist die symmetrische und Δ die nichtsymmetrische Lösung.

Diskussion.

Herr W. Heitler fragt über das Prinzip der Identifizierung der Größen $\Lambda_{\beta\alpha}^{\alpha}$ mit den Potentialen und weist auf die Notwendigkeit der Aufstellung des Bewegungsgesetzes.

Herr Ig. Tamm bemerkt, daß wir in der neuen Feldtheorie kein klassisch vernünftiges Bewegungsgesetz haben, was auf die Verwandtschaft mit der Wellenmechanik weist.

Herr J. Frenkel bevorzugt die alte Einsteinsche Theorie, die in sich geschlossen war (mittels des Bewegungsgesetzes). Hier müssen wir die Ladung als Parameter auffassen — aber es ist nicht sinngemäß bei willkürlicher Ladung eine geodätische Linie zu konstruieren.

Herr L. Landau fragt über die Vorteile, welche die neue Theorie bietet im Vergleich mit dem alten Schema von Weyl und anderen. Da anstatt des üblichen Energietensors ein anderer Ausdruck auftritt, können wir nicht hoffen, vernünftige Resultate zu bekommen.

Heinrich Mandel (Leningrad), Über den Zusammenhang zwischen der Einsteinschen Theorie des Fernparallelismus und der fünfdimensionalen Feldtheorie.

I. Für die Theorie des Fernparallelismus sind folgende zwei Hypothesen charakteristisch:

1. Die in Betracht kommende Geometrie, der Raum-Zeit-Mannigfaltigkeit zugeschrieben, wird durch das Übertragungsgesetz

$$dx^{\nu} \triangle_{\nu} A^{i} = d A^{i} + \triangle_{\mu\nu}^{i} A^{\mu} dx^{\nu} \qquad (1)$$

bestimmt, wobei die Koeffizienten $\triangle_{kl}^{i}$ sich durch ein Vierbeinfeld (Orthogonalnetz von vier Kongruenzen) folgendermaßen ausdrücken lassen[1]):

$$\triangle_{kl}^{i} = \overset{\varrho}{X}{}^{i} \delta_{k} \overset{\varrho}{X}_{l}. \qquad (2)$$

2. Der Riemannsche Tensor dieser (nicht Riemannschen) Geometrie verschwindet.

Die Koeffizienten $\triangle_{kl}^{i}$ können nach (2) durch die Tensoren $g_{ik} = \overset{\varrho}{X}_{i} \overset{\varrho}{X}_{k}$ und $\triangle_{(kl)}^{i} = \Lambda_{.kl}^{i}$ ausgedrückt werden

$$\triangle_{.kl}^{i} = \left\{ {kl \atop i} \right\} + S_{kl}^{i} + 2\Lambda_{k.l}^{.i}. \qquad (3)$$

1) Wir bedienen uns hier der Bezeichnungen unseren früheren Arbeiten. Vgl. insbesondere Zeitschr. f. Phys. **45**, 235, 1927.

Hier ist der vollständig antisymmetrische Tensor

$$S_{ikl} = 3\Lambda_{[ikl]}.$$

Wir führen den in seinen beiden letzten Indizes antisymmetrischen Tensor

$$F_{ikl} = S_{kil} + 2\Lambda_{ikl}.$$

Ein Vergleich der Formel (3) mit den Bewegungsgleichungen eines geladenen Körpers zeigt, daß man

$$F^{i}_{\mu\cdot k}\dot{x}^{\mu} = \frac{e}{m}\mathfrak{M}^{i}_{\cdot k}$$

zu setzen hat, wobei $\mathfrak{M}_{ik}$ den Tensor des elektromagnetischen Feldes darstellt. Trotz verschiedener Schwierigkeiten, die auf diesem Wege liegen, müssen wir einstehen, daß diese Deutung des elektromagnetischen Feldes uns viel richtiger erscheint, als diejenige, welche den Vektor A^{ν}_{α} als Viererpotential annimmt.

II. An einer anderen Stelle zeigten wir, welche vierdimensionale geometrische Betrachtung der fünfdimensionalen (bei Hinzufügen der Zylindrizitätsbedingung) physikalisch äquivalent ist.

Nach dem Grundgedanken der fünfdimensionalen Theorie ist die Gesamtheit der ∞^4 Weltpunkte nicht als Gesamtheit der ∞^4 Punkte einer Hyperfläche im R_5, sondern als Gesamtheit der ∞^4-Linien (der Kongruenz $\overset{i}{X}_5$) im zylindrischen R_5 aufzufassen.

Als Raum-Zeit-Intervall ist also nicht der Abstand zweier Punkte im R_5, sondern immer nur der Abstand zwischen zwei Linien der Kongruenz $\overset{i}{X}_5$ anzunehmen, d. h. eine zu den Linien $\overset{i}{X}_5$ senkrechte Projektion des Linienelements $d\overset{i}{x}_5$

$$\left(\delta^{i}_{\nu} - \overset{i}{X}_5 \overset{}{X}_{5\nu}\right) dx^{\nu}, \quad i, \nu = 1 \ldots 5, \tag{4}$$

woraus folgt

$$d\tau^2 = \left(\gamma_{\mu\nu} - \overset{}{X}_{5\mu}\overset{}{X}_{5\nu}\right)\left(\delta^{\nu}_{\nu} - \overset{}{X}_{5\nu}\overset{}{X}_{5\nu}\right) dx^{\mu} dx^{\nu}. \tag{5}$$

Das Vorhandensein des elektromagnetischen Feldes: $\nabla_{[i}\overset{}{X}_{k]} \neq 0$ sagt aus, daß in unserem R_5 keine zu $\overset{i}{X}_5$ normalen Hyperflächen existieren, welche als Koordinatenhyperflächen dienen könnten; wir können deswegen nicht $g_{ik} = \gamma_{ik} - \overset{}{X}_{5i}\overset{}{X}_{5k}$ als Fundamentaltensor solch einer Hyperfläche im R_5 auffassen, vielmehr läßt sich aber immer in jedem Punkte des R_5 das lokale Vierbein senkrecht zu $\overset{i}{X}_5$ richten und dann folgt:

$$g_{ik} = \sum_{1}^{4} X_i X_k. \tag{6}$$

Es muß also auch jedes Vektorfeld A^i im R_5 auf das Feld der lokalen Vierbeine projiziert werden.

Wir beschränken uns dabei auf Vektoren (bzw. Tensoren), die vollständig zu $\overset{i}{X}_5$ senkrecht gerichtet sind:

$$\left(A_{\nu}\overset{\nu}{X}_5\right) = 0. \tag{7}$$

Nun zur Tensoranalysis. Als kovariante Ableitung des Vektorfeldes A^i in bezug auf das Vierbeinfeld $\overset{}{X}_1 - \overset{}{X}_4$ ist dann die Projektion des Tensors

$$\nabla_k A^i$$

zu definieren, welche nach (7) in

$$\triangle_k A^i$$

übergeht.

Beim Übergang zum Z-Koordinatensystem erhält man nach einer einfachen Ausrechnung, daß danach das Übertragungsgesetz der Geometrie der Pseudoprojektion in der Form

$$dx^{\nu}\triangle_{\nu}A^i = dx^{\nu}\left(\delta^{\mu}_{\nu} - \overset{\mu}{X}_5\overset{}{X}_{5\nu}\right)\left(\hat{c}_{\mu}A^i + \begin{Bmatrix}\mu\lambda\\ i\end{Bmatrix}_g A^{\lambda}\right) \tag{8}$$

geschrieben werden kann, wobei

$$\begin{Bmatrix}kl\\ i\end{Bmatrix}_g = \frac{1}{2}g^{i\mu}\left[\hat{c}_k g_{l\mu} + \hat{c}_l g_{k\mu} - \hat{c}_{\mu}g_{kl}\right]$$

und die Summe nach ν in (8) kann sowohl von 1 bis 5, wie auch von 1 bis 4 gerechnet werden.

Will man noch aus (8) den fünften Summand auch bei der Summation nach μ ausschalten, so setzt man z. B.

$$\hat{c}_5 A^i = -\begin{Bmatrix}\mu 5\\ i\end{Bmatrix} A^{\mu} = \frac{e}{m}\mathfrak{M}^{i}_{\cdot\mu}A^{\mu} \tag{9}$$

und alle Indizes in (8) laufen darum nur von 1 bis 4.

III. Wir können uns leicht überzeugen, daß das Übertragungsgesetz (3) bzw. (8) — im allgemeinen ein nichtsymmetrisches ist und nur dann symmetrisch wird, wenn es mit dem Verschwinden des der Gl. (9) entsprechenden Gliedes F_{ikl} in ein Riemannsches übergeht. Ein in kl antisymmetrischer Tensor F_{ikl} verschwindet nämlich, wenn er in il symmetrisch ist.

Aus dem Übertragungsgesetz (8) folgt, daß eine Herumführung in der $(\overset{i}{X} - \overset{}{X})$ Pseudoprojektion

$$d_1 x^{\nu}\left(\delta^{\mu}_{\nu} - \overset{\mu}{X}_5\overset{}{X}_{5\nu}\right)\hat{c}_{\mu}d_2 x^i - d_2 x^{\nu}\left(\delta^{\mu}_{\nu} - \overset{\mu}{X}_5\overset{}{X}_{5\nu}\right)\hat{c}_{\mu}d_1 x^i \neq 0, \tag{10}$$

(wobei die Indizes ν, i nur von 1 bis 4 laufen) zum selbigen Viererpunkt, d. h. zu derselben Linie $\overset{i}{X}_5$ zurückführt, aber nicht zu demselben Fünferpunkt auf dieser Linie. Dies entspricht dem Umstand, daß man nur für solche Vektor-

felder A^i unsymmetrische Übertragung bekommt, für welche $\dot{X}^0 \partial_\nu A^i \neq 0$ ist.

Es gelingt von dem hier entworfenen Standpunkte der Geometrie der Pseudoprojektion aus auch das Gravitationalgesetz in einer sehr natürlichen Weise in der bekannten Form:

$$R_{kl} = 2\mathfrak{M}_k^{\ \mu}\mathfrak{M}_{\mu l}$$

ableiten, wobei R_{kl} den aus g_{ik} gebildeten einmal verjüngten Riemannschen Krümmungstensor darstellt.

Ig. Tamm und M. Leontowitsch (Moskau), Über die Lösung einiger Probleme in der neuen Feldtheorie. (Eine ausführliche Darstellung ist in Zeitschrift für Physik im Druck.)

1. Es ist eine strenge statische zentralsymmetrische Lösung der Einsteinschen Feldgleichungen (in ihrer zweiten Formulierung mit Hilfe des Hamiltonschen Prinzips) gefunden, die das Feld eines ungeladenen Massenpunkts darstellt. Die Ausdrücke für $g_{\mu\nu}$ haben dabei die Schwarzschildsche Form. Die Werte von $\Phi_\nu = \Lambda^\sigma_{\nu\sigma}$ sind von Null verschieden, aber haben die Form eines Gradienten.

2. Es ist gezeigt, daß die Einsteinschen Feldgleichungen keine statische kugelsymmetrische Lösung besitzen, die dem Felde eines geladenen Massenpunktes entspricht. Dieses Ergebnis könnte man so deuten, daß es nur zylinder-symmetrische Lösungen der angegebenen Art gibt — was eine Deutung der Spineigenschaften des Elektrons wäre. Es ist aber möglich, daß dieses Ergebnis die Unbefriedigendheit der Feldgleichungen zeigt.

3. Durch eine Betrachtung des Materietensors ist gezeigt, daß die behandelten Feldgleichungen zu einem Bewegungsgesetze führen, das durch die Gleichung der gewöhnlichen („kürzesten") geodätischen Linie dargestellt wird. Es treten dabei also keine Glieder auf, die der Lorentz-Kraft entsprechen.

V. Fock und D. Iwanenko (Leningrad), Zur Quantengeometrie.

Das Ziel der folgenden Überlegungen ist die Geometrisierung der Diracschen Gleichung. Ist es möglich, eine solche Änderung der Geometrie vorzunehmen, welche speziell der Mikrophysik angepaßt wäre?

§ 1. Die Idee der Linearisierung (vorgetragen von D. Iwanenko).

Erstens brauchen wir ein Linienelement und zweitens das Gesetz der Parallelübertragung. Als Linienelement wählen wir[1]):

$$ds = \gamma_\nu dx^\nu . \tag{1}$$

Dann erscheint die Diracsche Gleichung auf dieselbe Weise mit ds verknüpft, wie die Schrödingersche mit dem alten ds^2. (Die lateinischen Indizes beziehen sich auf das System der orthogonalen Beine, die griechischen auf die Koordinaten.)

Die Matrizen γ_ν linearisieren die $g_{\mu\nu}$ in dem Sinne, daß $g_{\mu\nu} = (\gamma_\mu\gamma_\nu)_{\text{sym}}$ ist. Wir können auch z. B. einen symmetrischen Tensor $T_{\alpha\beta}$ auf dieselbe Weise mit Hilfe eines Matrixvektors T_α linearisieren. Bezeichnen wir nämlich die Parameter der Kongruenzen, welche längs der Hauptrichtungen des Tensors $T_{\alpha\beta}$ gerichtet sind, mit $h_{k\alpha}$ und führen wir die Hauptachsentransformation des Tensors aus, so erhalten wir:

$$T_{\alpha\beta}\xi^\alpha\xi^\beta = \sum_k \varrho_k (h_{k\alpha}\xi^\alpha)^2 \tag{2}$$

(wo ϱ_k die Hauptwerte sind) und mittels der Diracschen Matrizen γ_i^0 schreiben wir die Summe der Quadrate als Quadrat der Summe:

$$\sum_k \varrho_k (h_{k\alpha}\xi^\alpha)^2 = \Big(\sum_\alpha T_\alpha \xi^\alpha\Big)^2, \tag{3}$$

wo

$$T_\alpha = \sum_k \sqrt{\varrho_k}\, h_{k\alpha}\gamma_k^0$$

gesetzt ist. Die Wurzel $\sqrt{\varrho_k}$ deuten wir quantenmechanisch als $\sqrt{m}\cdot\psi$ und erhalten

$$T_\alpha = \sum_k \sqrt{m}\, h_{k\alpha}\gamma_k^0 \psi . \tag{4}$$

Wenn wir dem in bezug auf die beiden Ausdrücke

$$h_{k\alpha}\gamma_k^0 \quad \text{und} \quad \frac{1}{mc} P_\alpha \tag{5}$$

für die Geschwindigkeit[2]) bilinearen Charakter der Diracschen Gleichung Rechnung tragen wollen, müssen wir neben (4) auch den Ausdruck

$$T'_\alpha = \frac{1}{c\sqrt{m}} P_\alpha \psi \tag{6}$$

betrachten. Mit Hilfe von (4) und (6) bilden wir die Invariante des Energietensors

$$T = \bar{T}^\alpha T'_\alpha = \bar{\psi} \sum \tfrac{1}{c} h_k^\alpha \gamma_k^0 P_\alpha \psi . \tag{7}$$

Nun lassen sich bekanntlich die Diracschen

1) D. Iwanenko, C. R. de l'Acad. d. USSR **73**, 1929. V. Fock und D. Iwanenko, Zeitschr. f. Phys. **54**, 798, 1929.

2) V. Fock. Zeitschr. f. Phys. **55**, 127, 1929.

Gleichungen aus dem Variationsprinzip

$$\delta \int (T - m\bar{\psi}\alpha_5\psi)\sqrt{g}\,d\tau = 0 \qquad (8)$$

ableiten. Wir haben somit eine Deutung für das erste Glied im Integrand als Invariante des Energietensors und für das zweite Glied als Ruhdichte der Materie gewonnen.

Es sei hier auf die allgemeine Bedeutung der linearen Gebilde in der Quantenmechanik hingewiesen und nochmals die Rolle der Einführung der Kurvenkongruenzen in der Linearisierung betont. Von großem Interesse (wie das besonders von Herrn Frenkel hervorgehoben war) wäre die Einführung der Matrizen γ_r in die Gravitationsgleichungen. Auf diese schwierige Frage wollen wir hier näher nicht eingehen und beschränken uns mit der Deutung der 4 ersten Glieder der Wellengleichung.

§ 2. Der Begriff der Parallelübertragung in der linearen Geometrie[1]) (vorgetragen von V. Fock).

Die Diracschen ψ-Funktionen transformieren sich bekanntlich bei einer Lorentztransformation nach einem bestimmten Gesetz, das von dem Transformationsgesetz für die Vektoren und Tensoren verschieden ist. Sie stellen somit ein eigenartiges geometrisches Gebilde dar — wir wollen es Halbvektor nennen —, welches neben den Vektoren und Tensoren der gewöhnlichen Tensoranalysis betrachtet werden muß. Der Begriff des Halbvektors läßt sich auch in die allgemeine Riemannsche Geometrie einführen, wenn man ein Netz von orthogonalen Kurvenkongruenzen (n-Beine) benutzt. Eine Geometrie, in der nicht ein Vektor, sondern ein Halbvektor als einfachstes Gebilde auftritt, wollen wir lineare Geometrie nennen.

Das Transformationsgesetz der ψ-Funktionen wird besonders einfach, wenn man für die Diracschen α-Matrizen die folgenden Ausdrücke wählt:

$$\alpha_1 = \sigma_1 \quad \alpha_2 = \varrho_3\sigma_2 \quad \alpha_3 = \sigma_3 \quad \alpha_4 = \varrho_2\sigma_2 . \qquad (1)$$

Wir betrachten daneben auch die Matrizen

$$\alpha_0 = 1 \quad \alpha_5 = \varrho_1\sigma_2 . \qquad (1')$$

1) Der Inhalt des Vortrages in seiner ursprünglichen Form ist in einer Notiz in den Comptes Rendus (V. Fock et D. Iwanenko, „Géometrie quantique linéaire et déplacement parallèle". C. R. 188 p. 1470, 1929) veröffentlicht. Hier wird der Vortrag in einer etwas abgeänderten Form wiedergegeben, die der Weiterentwicklung der in diesem Vortrag enthaltenen Ideen (V. Fock, Sur les équations de Dirac dans la théorie de relativité générale, C. R. **189**, p. 25, 1929; V. Fock, Geometrisierung der Diracschen Theorie des Elektrons, Zeitschr. f. Phys. **57**, 261, 1929) angepaßt ist. Der Inhalt der beiden letztgenannten Arbeiten wird hier in Form eines Nachtrags kurz wiedergegeben.

Das Gesetz lautet dann:

$$\psi' = S\psi; \quad \bar{\psi}' = \bar{\psi}S^+; \quad S = \begin{vmatrix} \alpha\beta & 00 \\ \gamma\delta & 00 \\ 00 & \bar{\alpha}\bar{\beta} \\ 00 & \bar{\gamma}\bar{\delta} \end{vmatrix}, \qquad (2)$$

wo $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ die verallgemeinerten Parameter von Cayley-Klein sind, die der Bedingung $\alpha\delta - \beta\gamma = 1$ genügen.

Die vier Größen

$$A_i = \bar{\psi}\alpha_i\psi \quad (i = 0, 1, 2, 3) \qquad (3)$$

bilden die Beinkomponenten eines Vierervektors und die beiden Größen

$$A_4 = \bar{\psi}\alpha_4\psi; \quad A_5 = \bar{\psi}\alpha_5\psi \qquad (3')$$

sind Invarianten.

Wir wollen nun die Parallelverschiebung eines Halbvektors betrachten. Für die Änderung seiner Komponenten machen wir den Ansatz:

$$\delta\psi = \sum_{l=0}^{3} e_l C_l\, ds_l \psi . \qquad (4)$$

Die e_l sind Zahlen $e_0 = 1$; $e_1 = e_2 = e_3 = -1$, die wir nach Eisenhart eingeführt haben, um die indefinite Metrik zu berücksichtigen; die ds_l sind Beinkomponenten der Verschiebung, die C_l vierreihige Matrizen.

Nun ist durch das Gesetz der Parallelübertragung eines Halbvektors dasjenige eines Vektors bereits bestimmt; aus (4) folgt nämlich

$$\delta A_i = \delta(\bar{\psi}\alpha_i\psi) = \bar{\psi}\sum_{l=0}^{3} e_l (C_l^+\alpha_i + \alpha_i C_l)\, ds_l \psi . \qquad (5)$$

Für die Änderung der Beinkomponenten eines Vektors bei einer Riemannschen Parallelübertragung gilt andererseits die Formel:

$$\delta A_i = \sum_{k=0}^{3} e_k e_l \gamma_{ikl} A_k ds_l \qquad (6)$$

wo γ_{ikl} die Koeffizienten von Ricci sind.

Sollen (5) und (6) übereinstimmen und A_4 und A_5 Invarianten sein, so müssen die Matrizen C_l den Bedingungen

$$\left.\begin{aligned} C_l^+\alpha_i + \alpha_i C_l &= \sum_{k=0}^{3} e_k \alpha_k \gamma_{ikl} \\ C_l^+\alpha_4 + \alpha_4 C_l &= 0 ; \\ C_l^+\alpha_5 + \alpha_5 C_l &= 0 ; \end{aligned}\right| \qquad (7)$$

genügen. Bezeichnet man mit g_l eine partikulare Lösung von (7) (die als eine lineare homogene Funktion der γ_{ikl} angenommen werden kann), so ist die allgemeine Lösung

$$C_l = g_l + i\Phi_l , \qquad (8)$$

wo Φ_l eine reelle Zahl ist (oder eine Hermiteische Matrix, die mit allen α_i kommutiert).

Dem Gesetz der Parallelübertragung kann man unmittelbar die Formel für die kovariante Ableitung D_l eines Halbvektors entnehmen:

$$D_l\psi = \frac{\partial \psi}{\partial s_l} - C_l\psi. \qquad (9)$$

Nehmen wir an, daß der Raum Euklidisch ist, so können wir $\gamma_{ikl} = 0$, $g_l = 0$ setzen. Setzen wir noch $\Phi_l = \frac{2\pi e}{hc}\varphi_l$, wo φ_l das Vektorpotential bezeichnet, so bekommen wir aus (9) den Ausdruck

$$D_l\psi = \left(\frac{\partial}{\partial s_l} - \frac{2\pi i e}{hc}\varphi_l\right)\psi, \qquad (10)$$

der in der Diracschen Gleichung auftritt. Wir haben somit für ihn eine geometrische Deutung gewonnen. Ferner wird dann die Formel (4)

$$\delta\psi = \frac{2\pi i e}{hc}\sum_0^3 e_l\varphi_l d s_l \psi. \qquad (11)$$

Im Gesetz der Parallelübertragung eines Halbvektors tritt also die Weylsche lineare Differentialform auf.

Zu beachten ist, daß in unserer Theorie die Potentiale auch im Euklidischen Raume von Null verschieden sein können, was in den früheren Theorien z. B. in der neuen Einsteinschen Feldtheorie unmöglich war. Da in der hier eingeführten kovarianten Differentiation die elektromagnetischen und gravitationellen Glieder nebeneinander auftreten, bildet der Ausdruck für die Differenz der zweiten kovarianten Ableitungen eines Halbvektors eine Verallgemeinerung sowohl der analogen, sich auf einen Vektor beziehenden Formel der Tensoranalysis (Auftreten des Riemannschen Tensors), als auch der quantenmechanischen Formel:

$$P_\alpha P_\beta - P_\beta P_\alpha = \frac{h}{2\pi i}\frac{e}{c}F_{\alpha\beta}.$$

Nachtrag.

Die Weiterverfolgung des in Vortrag angedeuteten Gedankenganges führte zu folgenden Resultaten[1]).

Für die Matrizen g_l in (8) wurde der folgende explizite Ausdruck gefunden:

$$g_l = \frac{1}{4}\sum_{ij=0}^{3} e_j\alpha_i\alpha_j\gamma_{ijl}. \qquad (12)$$

Es wurde die Diracsche Wellengleichung in der allgemeinen Relativitätstheorie aufgestellt:

$$\frac{h}{2\pi i}\sum_0^3 e_k\alpha_k\left(\frac{\partial\psi}{\partial s_k} - C_k\psi\right) - mc\alpha_4\psi = 0, \qquad (13)$$

(d. h. die Selbstadjungiertheit der Gleichung bewiesen, und somit die Reihenfolge der Faktoren festgestellt) und bewiesen, daß die Divergenz des Stromvektors verschwindet.

Es konnte ein (nicht symmetrischer) Energietensor als der reelle Teil des Ausdruckes:

$$W_{kl} = \frac{hc}{2\pi i}\bar{\psi}\alpha_k\left(\frac{\partial\psi}{\partial s_l} - C_l\psi\right) \qquad (14)$$

definiert werden.

Es wurden die makroskopischen Bewegungsgleichungen in Form: Divergenz des Energietensors gleich der Lorentzkraft abgeleitet.

Ferner wurden die quantenmechanischen Bewegungsgleichungen aufgestellt, die den klassischen Bewegungsgleichungen für einen geladenen Massenpunkt vollständig analog sind. Charakteristisch ist dabei das Auftreten der Quantengeschwindigkeit α_i im Ausdrucke für die Lorentzkraft und der bilinearen Kombination $\alpha_i P_k$ in dem Gravitationsglied.

§ 3. Zur Aufstellung der einheitlichen Feldtheorie.

V. Fock und D. Iwanenko bemerken, daß das Gesetz der kovarianten Differentiation der ψ-Funktionen in sehr natürlicher Weise die Gravitationsglieder mit der elektromagnetischen verknüpft. Für die Makrowelt bleibt die Riemannmetrik erhalten, so daß dieser Versuch der Unifizierung (welche hier sozusagen von selbst zu Tage tritt, da es sich hauptsächlich um die Beschreibung der Mikrowelt mit Hilfe der ψ handelt) sich von allen anderen unterscheidet: man muß nicht die Riemannsche Übertragung ändern, sondern sie vielmehr auf andere Gebilde als Tensoren und Vektoren anwenden. Da bei der mikromechanischen Beschreibung des Elektrons die äußere Welt makroskopisch (in erster Näherung) auftritt, so scheint auf diesem Boden auch die Möglichkeit einer einheitlichen makroskopischen Theorie gar nicht ausgeschlossen. Gegenüber dem Elektron treten dabei alle äußere Wirkungen in natürlichster Kombination auf. Es scheint überhaupt zweckmäßig von der Seite der Mikrowelt (etwa einer angepaßten Quantengeometrie) das Unifizierungsproblem anzugreifen.

Man muß betonen, daß die Theorie der Übertragung der ψ nicht im Einklang mit der Einsteinschen Feldtheorie steht, da die Potentiale hier neben den Gravitationsgliedern stehen und eine selbständige Rolle spielen. Wohl sind aber

1) V. Fock, C. R. **189**, p. 25, 1929; Zeitschr. f. Phys. **57**, 261, 1929.

einige gemeinsame Merkmale der beiden Theorien zu erwähnen; das sind, abgesehen von dem Benutzen des orthogonalen Netzes der Kongruenzen, auch das merkwürdige Auftreten des Feldes $F_{\alpha\beta}$ selbst, und nicht der Größe $F_{\alpha\beta}F^{\alpha\beta}$ neben dem Riemannschen Tensor $R_{\alpha\beta}$. So lange aber ein Variationsprinzip noch nicht vorliegt, können wir nicht entscheiden, welche Form die makroskopischen Gravitationsgleichungen annehmen müssen.

Diskussion.

Herr J. Frenkel meint, daß der Drang nach der Geometrisierung nach der alten Einsteinschen Arbeit nur aus der Inertia herrührt. Speziell der Formalismus der fünften Koordinate, wenn auch sehr elegant, ist nur eine Umschreibung in eine andere Sprache, keineswegs besitzt er aber eine physikalische Bedeutung.

Herr V. Fock in Antwort an J. Frenkel bemerkt, daß die physikalische Bedeutung der fünften Koordinate in der Bewahrung der Invarianz gegenüber dem Addieren eines Gradienten zum Vektorpotential besteht.

Herr J. Frenkel fragt über den Unterschied zwischen ko- und kontravarianten ψ. Hängt das nicht von dem Umstand ab, für welchen Vektor wir die Übertragung einführen?

Herr W. Heitler bemerkt, daß es natürlich wäre, daß auch bei den $\psi's$, die ja als Tensoren der halben Stufe betrachtet werden können, der Begriff der Kontra bzw. Kovarianz existiere.

Herr P. Jordan sagt, daß wenn man (bei den Diracschen Matrizen $\alpha_1, \ldots \alpha_4$) ψ als Kovariant nimmt, dann wird $(\alpha_4\psi)^+ = \bar{\psi}$ kontravariant, $\sum_k \bar{\psi}_k\psi_k$ eine Invariante,

$$\sum_k \bar{\psi}_k\alpha_j\psi_k = \xi_j \text{ ein Vierervektor.}$$

Herr V. Fock bemerkt, daß die Beinkomponenten des Vektors reine Invarianten sind, so daß es ganz gleichgültig ist, für welchen Vektor wir die Parallelverschiebung definieren.

V. Ambarzumian (Pulkowo), Lineare Geometrie im Hilbertschen Raum.

Es gelingt, auch im Hilbertschen Raume eine lineare Geometrie zu skizzieren. Nehmen wir zuzunächst den euklidischen Fall, wenn das Quadrat der Entfernung zwischen zwei Funktionen $f(t, u)$ und $f(t, u + du)$ (u-Parameter) durch

$$ds^2 = \int\left(\frac{\partial f}{\partial u}\right)^2 dt\,du^2 = \iint \delta(s-t)\frac{\partial f(s,u)}{\partial u}\frac{\partial f(t,u)}{\partial u}\,ds\,dt\,du^2 \quad (1)$$

ausgedrückt wird, wo das Integrationsgebiet jenes Grundgebiet ist, in welchem alle unsere Funktionen (Argumentfunktionen) definiert sind und $\delta(s-t)$ der Diracsche Einheitsoperator ist. Wählen wir ein vollständiges System von orthogonalen normierten Funktionen $\varphi_i(t)$, so haben wir:

$$\int \frac{\partial f(t,u)}{\partial u}\varphi_n(t)\,dt = \frac{da_n}{du}, \quad (2)$$

wo

$$a_n = \int f(t,u)\,\varphi_n(t)\,dt$$

und

$$ds^2 = \sum da_n^2.$$

Wenn es möglich ist, eine solche unendliche Matrizenfolge γ_i zu konstruieren, welche den Bedingungen

$$\gamma_i^2 = 1, \quad \gamma_i\gamma_k + \gamma_k\gamma_i = 0 \quad (3)$$

genügt, so können wir schreiben:

$$ds^2 = \left(\sum \gamma_n\,da_n\right)^2. \quad (4)$$

Der Übergang zur linearen Geometrie besteht in der Einführung des Matrixelementes:

$$ds = \sum \gamma_n\,da_n = \int L(t)\frac{\partial f(t,u)}{\partial u}dt\,du \quad (5)$$

wobei $L(t) = \sum \gamma_n\varphi_n(t)$ ist.

ds^2 bleibt invariant bei der simultanen kanonischen Transformation der Größen (L, γ_k, ds). Die Matrizen γ_k können wir mit der Jordan-Wignerschen a_i durch die Relation:

$$\gamma_i = \frac{1}{2}(a_i + \bar{a}_i) \quad (6)$$

verknüpfen.

Mittels der so eingeführten Matrizen können wir eine Linearisierung eines beliebigen symmetrischen Kernes $K(s,t)$, dessen Eigenwerte λ_i das Punktspektrum bilden, durch die Formel

$$K(s,t) = \frac{1}{2}[K(s)K(t) + K(t)K(s)] \quad (7)$$

ausdrücken, wo

$$K(s) = \sum_i \frac{\gamma_i}{\sqrt{\lambda_i}}\psi_i(s) \text{ ist und } \psi_i(s)$$

die Eigenfunktion bedeutet.

Es sei ein orthogonales Funktionensystem $\varphi(s)$ gegeben.

Dann ist auch eine Verallgemeinerung der Relation (3) für den kontinuierlichen Fall sofort anzugeben:

$$L(s)L(t) + L(t)L(s) = 2\delta(s-t). \quad (8)$$

Im Falle des nichteuklidischen Funktionenraumes haben wir:

$$ds^2 = \iint g(s,t)\frac{\partial f(s,u)}{\partial u}\frac{\partial f(t,u)}{\partial u}\,ds\,dt\,du^2, \quad (9)$$

wo $g(s,t)$ außer von den Variablen s und t auch von der Argumentfunktion abhängt und allgemein einen Operator darstellt, der eine „uneigentliche" Funktion ist.

Wie früher können wir $ds^2 = \sum g_{\mu\nu} da_\mu da_\nu$ schreiben, wo

$$g_{\mu\nu} = \int\int g(s,t)\varphi_\mu(s)\varphi_\nu(t)\,ds\,dt$$

und

$$a_\mu = \int f(t,u)\varphi_\mu(t)\,dt$$

sind.

Wenn $g(s,t)$ ein Punktspektrum der Eigenwerte besitzt, ist es möglich, die Einsteinsche Größe $h_{\nu a}$ einzuführen:

$$g_{\mu\nu} = \sum_a h_{\mu a} h_{\nu a}; \quad g(s,t) = \sum_a h_a(s)\, h_a(t).$$

Dann haben wir analog dem gewöhnlichen Falle:

$$h_a(s) = \sum_\nu h_{\nu a}\varphi_\nu(s)$$

$$g(t) = \sum_a h_a \gamma_a^0$$

(wo γ_a^0 die Euklidischen Matrizen sind) oder $g(t) = \sum_\nu \gamma_\nu \varphi_\nu(t)$ mit $\gamma_\nu = \sum_a h_{\nu a}\gamma_a^0$.

Die Matrizen γ_ν und $g(t)$ haben eine Analogie mit denen von Tetrode, da beide den Relationen:

$$\frac{1}{2}(\gamma_\mu\gamma_\nu + \gamma_\nu\gamma_\mu) = g_{\mu\nu}$$

$$\frac{1}{2}[g(s)g(t) + g(t)g(s)] = g(s,t)$$

genügen.

Vielleicht kann die Geometrie des Hilbertschen Raumes der zukünftigen Quantenelektrodynamik dienen. Wenn wir dabei den Spineffekt der geometrischen Struktur zuschreiben, so darf seine Wirkung auch bei dem Übergang zu unendlich vielen Dimensionen nicht verloren gehen; d. h. wir haben nicht die gewöhnliche, sondern die Matrixgeometrie in den Hilbertschen Raum zu übertragen.

Ig. Tamm (Moskau), Die Einsteinsche einheitliche Feldtheorie und die Quantentheorie.

§ 1. Die Diracsche Wellengleichung lautet im Falle der Abwesenheit der Kraftfelder

$$({}^s\alpha P_s + mc)\psi = 0 \qquad (1)$$

wo die antikommutativen Matrizen ${}^s\alpha$ als Komponente eines q-Vektors aufgefaßt werden können. Vom Standpunkte der Einsteinschen einheitlichen Feldtheorie liegt es nahe folgendes anzunehmen: in einem beliebigen Felde bleiben die auf die parallelen 4-Beine bezogenen Komponenten ${}^s\alpha$ des q-Vektors α konstant und die Wellengleichung behält im wesentlichen die einfache Form (I) bei. Es muß aber folgendes berücksichtigt werden.

Wären die Beinkomponenten ${}_s h^\lambda$ und somit auch die auf das Gaußsche Koordinatensystem bezogenen Komponenten des q-Vektors $\alpha^\nu = {}_s h^\nu_s \alpha$ konstant, so wäre $p_s {}^s\alpha = {}^s\alpha p_s$ und man könnte die Wellengleichung (1) auch in der allgemeineren Form

$$(\lambda_1 \alpha^\nu P_\nu + \lambda_2 P_\nu \alpha^\nu + mc)\psi = 0 \qquad (2)$$

schreiben, wo λ_1 und λ_2 zwei beliebige Konstanten sind, deren Summe gleich 1 ist. Sind aber ${}_s h^\nu$ und somit auch α^ν nicht konstant, so sind die exakten Werte von λ_1 und λ_2 wesentlich. Um zu erreichen, daß die Eigenwerte von (2), sowie der wellenmechanische Stromvektor reell ausfallen, muß man λ_1 und λ_2 komplex-konjugierte Werte erteilen:

$$\lambda_1 = \lambda = \frac{1 + in}{2}; \quad \lambda_2 = \bar{\lambda} = \frac{1 - in}{2} \qquad (3)$$

wo n eine beliebige reelle Zahl ist[1]).

Weiter muß im allgemeinen Falle unter p_ν eine kovariante Differentation verstanden werden, nämlich die Riemannsche. Man sieht das unmittelbar ein, wenn man die Gleichung (2) aus einem Variationsprinzip ableitet:

$$\delta \int H \sqrt{-g}\, d\Sigma = 0, \qquad (4)$$

$$H = -\,\imath K\left(\lambda\bar{\psi}\beta^\nu \frac{\partial\psi}{\partial x^\nu} - \bar{\lambda}\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x^\nu}\beta^\nu\psi\right) + mc\bar{\psi}^0\alpha\psi. \qquad (5)$$

K ist die durch 2π dividierte Plancksche Konstante und $\beta^\nu = {}^0\alpha\alpha^\nu = {}_s h^\nu {}^0\alpha^s\alpha$. Die Einführung der Matrizen β^ν ist nötig, weil wegen der Imaginarität der räumlichen Beine ${}_s h^\nu$ die α^ν nicht Hermiteisch sind (wohl aber die β^ν).

§ 2. Bezeichnet man mit a die durch

$$A^{\lambda}_{\mu\lambda} = a\Phi_\mu \qquad \left\{A^{\lambda}_{\mu\nu} = \frac{1}{2}\,{}_s h^\lambda\left(\frac{\partial\, {}^s h_\mu}{\partial x^\nu} - \frac{\partial\, {}^s h_\nu}{\partial x^\mu}\right)\right.$$

definierte universelle Proportionalitätskonstante zwischen $A^{\lambda}_{\mu\lambda}$ und dem Viererpotential Φ_μ, so läßt sich (2) nach einigen Umformungen in eine der üblichen Gestalt der Diracschen Gleichung analoge Form

$$\alpha^\nu(p_\nu + 2ai\lambda K\Phi_\mu)\psi + mc\psi = 0 \qquad (6)$$

bringen. Nimmt man weiter an, daß

$$an = \frac{e}{ck}$$

1) In einer früheren Note im Amst. Proc. (No. 3, 1929) habe ich leider diese Forderung nicht berücksichtigt. Die Kritik dieser Note verdanke ich der Liebenswürdigkeit von Hrn. Dr. Casimir.

ist, so läßt sich zeigen, daß die aus (2) folgende Gleichung 2. Ordnung in ψ sich von der durch das Diracsche Spinglied erweiterten allgemeinrelativistischen Schrödingergleichung nur in Glieder 2. Größenordnung unterscheidet[1]).

§ 3. Somit erlaubt die Einsteinsche Theorie die allgemein-kovariante Form der Wellengleichung in einer überaus einfachen Weise zu bestimmen. Da andererseits in dieser Theorie die Bewegungsgleichungen eines geladenen Partikels vermutlich nicht auf ein einfaches Bewegungsprinzip (jedenfalls nicht auf das Prinzip der geodätischen Linie) zurückzuführen sind, so erscheint in der neuen Einsteinschen Theorie das wellenmechanische Prinzip, dem Prinzip des kürzesten Weges übergeordnet.

Anmerkung (vom 9. VII. 1929). Es sei zum Unterschied von H (Gleichung 5) die Wirkungsfunktion des Feldes mit H^* bezeichnet, wobei H^* in irgendwelcher Weise von ${}_s h^\lambda$, $\Lambda^\lambda_{\mu\lambda}$ usw. abhängen kann. Das Wirkungsprinzip des gesamten Weltgeschehens (Materie + Feld) soll also lauten:

$$\delta \int (H + H^*) \sqrt{-g}\, d\Sigma = 0. \qquad (7)$$

Variiert man in (7) die Wellenfunktion ψ (bzw. $\bar{\psi}$) so erhält man die mit ${}^0\alpha$ multiplizierte Wellengleichung (2). Variiert man aber die Beinkomponenten ${}_s h^\lambda$, so erhält man die Feldgleichungen

$$G^\mu_\nu = T^\mu_\nu; \qquad (8)$$

wo G^μ_ν die Hamiltonschen Ableitungen von H^* sind und

$$T^\mu_\nu = i K \left(\lambda \bar{\psi} \beta^\mu \frac{\partial \psi}{\partial x^\nu} - \lambda \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x^\nu} \beta^\mu \psi \right) \qquad (9)$$

als der Energieimpulstensor der Materie anzusehen ist. Unter Berücksichtigung von (2) läßt sich zeigen, daß erstens

$$D_\mu T^\mu_\nu = 0 \qquad (10)$$

ist, was den von Einstein für G^μ_ν abgeleiteten Identitäten entspricht, und daß zweitens

$$T = T^\mu_\mu = m c \bar{\psi}^0 \alpha \psi \qquad (11)$$

ist. Somit ist in Analogie mit der klassischen Theorie die Spur T^μ_μ des Materietensors der (mittleren) Materiedichte gleich. Das Extremum der Hamiltonfunktion H, die gemäß (5) und (9) folgendermaßen geschrieben werden kann

$$H = m c \bar{\psi}^0 \alpha \psi - T^\mu_\mu \qquad (12)$$

ist gleich Null[2]).

Der Materientensor ist nicht symmetrisch; vermutlich entspricht der symmetrische Anteil von (8) den gravitationellen, der antisymmetrische aber den elektromagnetischen Feldgleichungen.

Diskussion:

Herr W. Heitler macht drei Bemerkungen: Wenn man den Übergang $h \to 0$ (Strahlen-Optik) macht, muß man zu einem Bewegungsgesetz gelangen, das ein Analogon zu dem früheren Gesetz der geodätischen Linie in der alten Gravitationstheorie sein muß. Es ist nicht zu erwarten, daß dieses Gesetz eine einfache Bewegung auf einer geodätischen Linie, sei es auf einer Riemannschen Geodäten, sei es auf einer Einsteinschen fernparallelen Geraden, ergeben wird, da ein Parameter $\frac{e}{m}$ eingehen muß.

2. Die Ladung wird hier durch die Zahl n eingeführt. Diese muß irgendwann einmal ganzzahlig gequantelt werden. Bisher geschah dies durch die Supraquantelung von Dirac. Es ist doch sicher interessant, nachzudenken, wie es in der vorliegenden Theorie sein muß, da n hier auf ganz andere Weise eingeführt wird.

3. Ihre letzte Bemerkung, daß es keine kugelsymmetrische Lösung geben kann, weil ein punktförmiges Elektron seines Spins wegen, ein axialsymmetrisches Feld erzeugt, ist sicher nicht nötig, weil man im Sinne einer Bemerkung von N. Bohr das Feld eines Elektronenspins nicht ausmessen kann.

Herr P. Jordan antwortet auf Punkt I. Ich glaube, daß man gleichzeitig mit dem Übergang $h \to 0$ auch einen Übergang von der jetzigen Einsteinschen Theorie zu der älteren Theorie von 1915 (Maxwellsche Gleichungen, Materietensor) vollziehen muß.

Herr D. Iwanenko glaubt nicht, daß eine solche Einführung der Planckschen Konstante ein Übergang zur Quantengeometrie wäre. Man muß eine Operatorengeometrie konstruieren. Auch die Nichtexistenz der Bewegungsgleichungen kann man nicht als etwas quantenhaftes deuten.

Herr V. Fock macht folgende Bemerkungen:

1. Im Gegensatz zur Wellengleichung erster Ordnung ist es schwierig, in der Gleichung zweiter Ordnung die einzelnen Glieder physikalisch zu deuten. Die Bestrebung, das klassische Analogon zu den quantenmechanischen Gleichungen in allen Fällen in der Hamilton-Jacobischen Differentialgleichung zu suchen, ist unbegründet, denn diese Gleichung ist von viel geringerer Allgemeinheit als die klassischen Bewegungsgleichungen.

1) Näheres hierzu in C. R. vom 25. Juni 1929.
2) Vgl. hierzu V. Fock, C. R. vom 2. Juli 1929.

2. Man muß prüfen, ob die Tammsche Gleichung in den nach Dirac bereits durchgerechneten Problemen (zentralsymmetrisches Feld, Zeemaneffekte, usw.) die richtigen Resultate ergibt.

3. Die sog. Spinphänomene schließen die Kugelsymmetrie nicht aus. Im übrigen ist die Bezeichnung „Spin" wenig zutreffend, da in den quantenmechanischen Bewegungsgleichungen keine Glieder vorkommen, die als Rotation des Elektrons gedeutet werden könnten.

Herr Ig. Tamm antwortet, daß n in seinen Formeln keineswegs eine ganze Zahl sein braucht. Die Prüfung der neuen Wellengleichung müßte natürlich in der Lösung eines Beispieles bestehen. Man sollte dazu aber auch das Feld nach Einstein durchrechnen, dann könnten die neuen Glieder der Gleichung durch die geänderten Potentiale kompensiert werden und annäherungsweise die alten experimentell bestätigten Resultate herauskommen.

V. Fock (Leningrad), Über den Begriff der Geschwindigkeit in der Diracschen Theorie des Elektrons.

Die vorgetragene Arbeit ist inzwischen in der Zeitschr. f. Phys. **54**, 127, 1929 erschienen. Die Resultate sind kurz die folgenden.

Einem und denselben klassischen Begriff — Geschwindigkeit des Elektrons — korrespondieren in der Diracschen Theorie zwei verschiedene Begriffe: die korpuskulare und die Wellengeschwindigkeit. Die quantenmechanischen Operatoren für die vierdimensionalen Komponenten der korpuskularen Geschwindigkeit sind

$$\text{Oper. } v_k = \frac{1}{m} P_k = \frac{1}{m}\left(p_k + \frac{e}{c} A_k\right)$$

$(k = 1, 2, 3)$

$$\text{Oper. } v_0 = \alpha_4 + \frac{1}{mc}(\alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2 + \alpha_3 P_3).$$

Ihr Eigenwertspektrum fällt mit dem Wertbereich der klassischen Vierergeschwindigkeit zusammen.

Die Wellengeschwindigkeit läßt sich nur durch ihre dreidimensionalen Komponenten beschreiben; die entsprechenden Operatoren sind: Oper. $\dot{x}_k = c\alpha_k$ $(k = 1, 2, 3)$ und die Eigenwerte $\pm c$.

Die Operatoren für beide Arten der Geschwindigkeit genügen dem Korrespondenzprinzip.

Es gelten die quantenmechanischen Bewegungsgleichungen, die ein vollständiges Analogon zu den klassischen Bewegungsgleichungen bilden, und zwar ohne irgendwelche Glieder, die einer Rotation des Elektrons entsprächen. Die Bezeichnung „Spin" für das charakteristische Merkmal des Elektrons ist daher nicht zutreffend; der physikalische Grund für die doppelte Anzahl der Energieterme wäre demnach nicht in den zwei möglichen Orientierungen des Spins, sondern vielmehr in der doppelten Natur der Geschwindigkeit zu erblicken, in welcher sich der Dualismus Korpuskel-Welle offenbart.

Diskussion:

Herr Ig. Tamm weist auf die Möglichkeit, die zwei Geschwindigkeiten als dynamische und kinematische aufzufassen, da sie nur für den Fall der Kugelsymmetrie zusammenfallen. Die Eigenwerte $\pm c$ werden verständlich, wenn wir ein Gedankenexperiment mit einer Schar von Elektronen ausführen, die sich mit beliebigen Geschwindigkeiten bewegen. Nach einiger Zeit wird sich die konzentrierte Schar zerstreuen, ihre Front wird sich mit $\pm c$ Geschwindigkeit bewegen. Diese Deutung (welche von Dirac rührt) schreibt den α_i den statistischen Charakter zu.

Herr D. Iwanenko bemerkt, daß die Auffassung der Diracschen Matrizen α_i als Geschwindigkeiten (mehr elektrodynamischer Natur im Vergleich mit der mechanischen $\frac{\hat{p}_i}{m}$) einen heuristischen Wert hat. Sie gestattet z. B. die klassischen Ausdrücke für den Tensor $T_{\alpha\beta} = \varrho u_\alpha u_\beta$ und die Wechselwirkungsenergie zwischen den Elektronen quantenmechanisch umzuschreiben. Auch für den angenäherten Ausdruck des Operators für das Potential setzen wir: $\varphi_i = \frac{\alpha_i}{r}$. Wenn wir hier die gestrichenen α_i' setzen, die mit α_i kommutieren (und der Wirkung eines anderen Teilchens zuzuschreiben sind), so können solche φ_i in dem Gesetze der Parallelverschiebung für ψ auftreten; die Selbstrückwirkung ist also in der heutigen (auch erweiterten) Diracschen Theorie ausgeschlossen. Näheres siehe auch in Zeitschr. f. Phys. **55**, 141, 1929.

L. Landau (Leningrad), Zum spin-Effekt im Mehrkörperproblem.

Eine konsequente Theorie des spin-Effektes wurde für das Einelektronenproblem von P. A. M. Dirac entwickelt. Es scheint von großem Interesse, diese Theorie auf das Mehrelektronenproblem zu verallgemeinern. Für die nicht relativistische Theorie ist eine solche Verallgemeinerung ganz einfach. Die Hamilton-Jacobische Gleichung schreibt sich in diesem Falle, wie

bekannt

$$p_0 + \sum_k \frac{\left(p_k + \frac{e}{c} A_k\right)^2}{2m} + U = 0. \quad (1)$$

Nach der Diracschen Theorie soll diese Gleichung linearisiert werden, mit der Bedingung, daß bei dieser Linearisierung die kleinste mögliche Zahl von Hilfsgrößen gebraucht wird. Die entsprechenden linearen Gleichungen können immer in der Form

$$(p_0 + U)\psi + \sum_k \left(p_k + \frac{e}{c} A_k\right) \gamma_k X = 0 \quad (2)$$

$$2m X = \sum_k \left(p_k + \frac{e}{c} A_k\right) \gamma_k \psi = 0$$

geschrieben werden, wobei ψ und X symbolisch zwei Reihen von Größen bezeichnen, und γ_k diesen Größen entsprechende Matrizen sind, welche der Bedingung

$$\gamma_k \gamma_l + \gamma_l \gamma_k = 2\delta_{kl} \quad (3)$$

genügen. Diese Bedingung bestimmt den jeder bestimmten Zahl der Freiheitsgrade entsprechenden mindesten Rang der Matrizen und folglich die Zahl der Gleichungen. Ersetzen wir die Momente durch Operatoren, so erhalten wir ein System der Schrödingergleichungen. Ihre Zahl ist dabei wesentlich größer als die bekannte Termaufspaltung; gehen wir aber zu den Gleichungen zweiter Ordnung über, so erhalten wir wegen der Bedingung $\frac{\partial A_k}{\partial x_l} = 0$, wenn X_k und X_l zu verschiedenen Elektronen gehören, solche Gleichungen, welche nur die nötige Zahl von 2^N (N-Elektronenzahl) ψ-Größen miteinander verbinden. Diese Gleichungen ergeben die bekannte Energieaufspaltung in magnetischem Felde (ohne dasselbe erhalten wir die gewöhnliche Schrödingergleichung, welche also in dieser Hinsicht gerechtfertigt ist). Das Pauli-Prinzip kann auf folgende Bedingung verallgemeinert werden: wenn bei Vertauschung zweier Elektronenkoordinaten eine Gleichung (a) der Form nach in eine andere Gleichung (b) übergeht, so müssen die in den beiden Gleichungen einander enstprechenden ψ-Größen der Bedingung

$$\psi_a(2,1) = -\psi_b(1,2) \quad (4)$$

genügen. Dabei ergeben sich die bekannten Resultate.

Große Schwierigkeiten bietet die relativistische Behandlung. Streng gesagt haben wir wegen der Retardierung keine Hamiltonsche Funktion und folglich im gewöhnlichen Sinne (ohne Einführung der Strahlung) keine Schrödingergleichungen. Annähernd bis zu Größen von der Ordnung $\left(\frac{v}{c}\right)^2$ ist die Hamiltonisierung zwar möglich und wir können schreiben anstatt

$$p_0 + \sum_k \frac{p_k^2}{2m}\left(1 - \frac{p_k^2}{4m^2c^2}\right) + \sum_k \sum_l \frac{e^2}{r} + \sum_k \sum_l \frac{e^2}{m^2c^2} \frac{r^2 p_k p_l + (p_k r)(p_l r)}{r^3} = 0 \quad (5)$$

(W und Z, vektorielle und skalare Entfernung des n^{ten} und e^{ten} Elektrons voneinander). Diese Gleichung kann aber nicht eindeutig linearisiert werden. Man kann verschiedene lineare Beziehungen bilden, welche alle zu (5) führen, aber wesentlich verschieden sind im Gegensatz zu (1), wo zwischen allen möglichen Systemen eine Äquivalenz besteht. Da keine vernünftigen Gründe vorhanden sind, das eine Gleichungssystem den anderen vorzuziehen, so sieht man, daß das Problem auf diesem Wege nicht zu lösen ist. Aufklärung kann wohl nur von der Quantenelektrodynamik erwartet werden. Die Gauntschen Gleichungen, welche aus dem unbegründeten Ausdruck für die Wechselwirkungsenergie der spin-Momente ausgehen, widersprechen der Gleichung (5) und sind daher als unzutreffend zu betrachten, was durch ihre experimentelle Unzulänglichkeit bestätigt wird.

BESPRECHUNGEN.

O. Richter und R. v. Voss, Bauelemente der Feinmechanik. Din B 5. 576 S. mit 1852 Abb. 36 Tafeln. Berlin, V.D.I.-Verlag. 1929. Leinen geb. RM 29.—.

Die feinmechanischen Apparate, zu denen ja auch die physikalischen gehören, sind im allgemeinen anders aufgebaut als die Erzeugnisse der Maschinenindustrie, wie z. B. Wärmekraftmaschinen, Pumpen und ähnliches. Bei den letzteren sind es relativ wenig Bauelemente, wie Lager, Wellen, Getriebe, Zylinder, Kolben und anderes mehr, die durch ziemlich gleichartig konstruierte Schrauben, Nieten usw. zusammengebaut sind. Die erste Vorlesung die der angehende Maschineningenieur hört, ist daher eine solche über die „Maschinenelemente". Die Berechnung der Festigkeit der einzelnen Elemente ist dabei von großer Wichtigkeit. Eine viel größere Mannigfaltigkeit tritt uns bei den feinmechanischen Apparaten entgegen. Festigkeitsberechnungen spielen meist eine unter-

geordnete Rolle. In der Formgebung sowohl wie in der Art der Verbindungen herrscht dagegen eine viel größere Mannigfaltigkeit. Diese wird noch dadurch vergrößert, daß die moderne Elektrotechnik, die technische Optik und die Vakuumtechnik die Reihe der Werkstoffe, aus denen die Apparate aufgebaut sind, stark vermehrt hat. Es kommt hinzu, daß die feinmechanische Industrie heute sehr spezialisierte Fabrikationsmethoden für die Massenherstellung hat, wobei für die Herstellung der Einzelteile die Handarbeit möglichst ausschaltet und auch das Zusammensetzen der Einzelteile weitgehend mechanisiert (durch elektr. Schweißung z. B.) ist. Wie anders sieht heute ein Telephonapparat (z. B. ein modernes Selbstanschlußgerät), bei dem alle Teile gepreßt, gestanzt und elektrisch geschweißt sind, aus, gegenüber einem Telephongerät vor 20 bis 30 Jahren, bei dem fast jeder Teil von der Hand gedreht war. Auch die spezielle Präzisionsmechanik ist in ihren Methoden fortgeschritten. Man vergleiche einen modernen, gedrungen aufgebauten Theodoliten von Zeiss, bei dem alle Außenseiten durch wetterharte weiße Lackierung geschützt sind, mit dem Instrument vor 50 Jahren, dessen gespreizter, empfindlicher Aufbau durch viel blank lackiertes Messing geradezu betont erscheint.

Obwohl die deutsche feinmechanische Industrie von erheblicher wirtschaftlicher Bedeutung ist (1927 wurden für etwa 500 Millionen Mark feinmechanische Erzeugnisse ausgeführt, für 900 Millionen Mark solche des Maschinenbaus) fehlte es bisher an Büchern und Vorlesungen über die speziellen Grundlagen der feinmechanischen Technik. Es gebührt den Verfassern und der Firma Siemens & Halske großer Dank, daß sie in dem vorliegenden Werke ein überreiches Material der Öffentlichkeit zugänglich gemacht haben.

Der Umfang des gebotenen Materials wird schon durch die große Zahl von 1852 Abbildungen gekennzeichnet. Eine Inhaltsangabe muß sich auf das allgemeinste beschränken und kann nur stellenweise die Vollständigkeit andeuten. So enthält nach einem Kapitel über die Werkstoffe der Feinmechanik der erste Abschnitt über Verbindungen in seinem ersten Teil als nicht lösbare Verbindungen folgende Einzelausführungen:

A. Verschweißungen durch Preßschweißen und durch Schmelzschweißen.
B. Verlötungen durch Weich- und Hartlöten.
C. Verkittungen.
D. Verklebungen (Verleimungen).
E. Unmittelbare Einbettungen in Metallguß oder Isolierpreßstoff und in Glas, mittelbare Einbettungen.
F. Verpressungen.
G. Verspreizungen.
H. Verzinkungen.
J. Mittelbare und unmittelbare Vernietungen.
K. Verbördelungen.
L. Verfalzungen.
M. Verlappungen von Metallteilen untereinander und von Metallteilen mit Teilen aus Isolierstoff usw.

Ähnliche Vielseitigkeit zeigen die Abschnitte über lösbare Verbindungen, über Führungen für geradlinige Bewegungen und für Drehbewegungen, über Triebmittel, Kraftspeicher wie Federn und Gewichte, Kraftleiter, wie Achsen, Wellen, Kupplungen, Zahngetriebe usw.

Der Abschnitt Regelwerke enthält: Klemmvorrichtungen, Rastvorrichtungen, Verriegelungen, Gesperre, ferner als Geschwindigkeitsregler: die Bremsregler, Hemmregler und Dämpfungen.

Das Buch wird dem Physiker bei der Konstruktion seiner Apparate von großem Nutzen sein. Vor allem gehört es in die Werkstatt jedes physikalischen Institutes. Natürlich werden sich viele in dem Buch enthaltenen Methoden, die, wie z. B. Stanzungen und Pressungen auf die Massenherstellung eingestellt sind, bei den beschränkten Mitteln der Institutswerkstätten nicht anwenden lassen, doch sind in dem Buche so außerordentlich viel Anregungen enthalten, daß es von großem Einflusse auf den Werkstattsbetrieb werden kann. Denn das Buch ist aus der Praxis erwachsen und in der Praxis ist letzten Endes die Wirtschaftlichkeit der Herstellung entscheidend, d. h. die einfache, schnelle, zweckentsprechende Herstellung. Sowohl in den Institutswerkstätten wie bei den Firmen, welche physikalische Apparate bauen, wird dieser Gesichtspunkt oft noch viel zu wenig beachtet. Weil an einem Apparat eine Schraube Präzisionsarbeit sein muß (der Fall ist bei physikalischen Apparaten sehr häufig) braucht noch nicht der ganze Apparat präzisionsmechanische Arbeit zu sein, aus blank lackierten Messing bestehen und dementsprechend teuer sein. Hier würde manchem Physiker gedient sein, wenn dort, wo es nicht notwendig ist, eine Abkehr von der hergebrachten Präzisionsmechanik eintreten würde und die Herstellungsmethoden der Industrie, so wie sie in dem vorliegenden Buche beschrieben sind zum Vorbild genommen würden. Wobei noch zu beachten ist, daß der einfach konstruierte Apparat, der das Auge nicht auf Nebensächliches ablenkt, auch im Unterricht den Vorzug verdient.

E. Regener.

H. Weinreich, Bildungswerte der Technik. Din A5. XI u. 151 S. Mit 22 Abb. Berlin, VDI-Verlag. 1928.

In einer weit ausgreifenden Auseinandersetzung mit den Gegnern der Technik zeigt der Verfasser, daß von der besonderen Form der gegenwärtigen Industriearbeit abzusehen ist, um das Wesen der Technik rein erfassen zu können. Diese kann aber nicht dafür verantwortlich gemacht werden. Um die Technik als notwendige Grundlage unserer Kultur zu sichern, ist es freilich notwendig, daß der Ingenieur weit mehr als bisher sich vermittelnd zwischen Arbeit und Kapital stellt.

Die Behauptung einer Versklavung durch die Maschine und einer damit verbundenen Entseelung der Arbeit läßt der Verfasser mit Recht nur insoweit gelten, als sie sich auf Fälle bezieht, in denen der Mensch als noch notwendiges Glied in die Kette der Maschinenarbeit eingespannt ist. Je besser das technische Verfahren durchgebildet ist, um so mehr gewinnt der Arbeiter der Maschine gegenüber seine souveräne Haltung zurück.

Bei der Untersuchung des Verhältnisses zwischen reiner Wissenschaft und Technik wird aller Dünkelhaftigkeit der bloßen reinen Gelehrsamkeit entgegengetreten und darauf verwiesen, daß ohne die Anwendungen und deren Erfordernisse den Naturwissenschaften alsbald der reichste Quell ihrer Anregung versiegen müßte. Naturwissenschaft und Technik bedingen und fördern sich gegenseitig. Dabei ist die Technik nicht allein eine „bloße Anwendung", sondern ein Gebiet des Forschens von eigener Gesetzlichkeit und Selbständigkeit.

Voll anzuerkennen sind die Gründe, mit denen der Verfasser die Einbeziehung der Technik in die Bildungsarbeit der Schulen fordert.

Das Buch ist für den in der Technik Arbeitenden eine ausgezeichnete Waffe in seinem Kampf um die

Anerkennung seiner Arbeit. Es zeichnet sich durch eine nüchtern-klare und verantwortungsvolle Darstellung aus. Einige Abschnitte erscheinen allerdings noch fragmentarisch, und es wäre zu wünschen, daß bei einer Neuauflage hier eine vervollständigte und vertiefte Betrachtung Platz greife. R. Viohl.

P. Werk, Die Bildtelegraphie. 85 S. Mit 39 Abb. und 3 Tafeln. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1929. (Sammlung Vieweg 95). RM 5.80.

Der Verfasser hat sich, gegenüber den Autoren der bisher erschienenen umfangreicheren Bücher über Bildtelegraphie, darauf beschränkt, in dem vorliegenden Heft nur das zu bringen, was augenblicklich praktische Verwendung findet bzw. einer weiteren praktischen Entwicklung zugänglich erscheint.

Die einzelnen Kapitel sind kurz folgende:

Elektromechanische und elektrochemische Reproduktion von Bildern.

Photographische Empfänger.

Telautographische Sender und Reliefsender.

Photozellensender.

Methoden der Synchronisierung von Sender und Empfänger.

Verstärkungen und besondere Einrichtungen zur Übertragung der Bild- und Frequenzzeichen durch Leitung und auf drahtlosem Wege.

Bildtelegraphie mit Hilfe von Buchstabentelegrammen und telegraphischen Lochstreifen.

Demonstrationsapparate für das elektrische Fernsehen.

Der Bildrundfunk und die allgemeinen Verwendungen der Bildtelegraphie.

Die Darstellung ist gut und bietet allerhand Interessantes; um nur eins herauszugreifen: Die Vorzüge der Rasterbilder bei drahtloser Übertragung wegen des Fadingeffekts.

Die beigegebenen Figuren erscheinen mir z. T. etwas primitiv (Fig. 1) mitunter ist auch der Zusammenhang zwischen Text und Bild nicht recht gewahrt.

Fig. 31 bedarf bei einer Neuauflage der Richtigstellung.

Im übrigen dürfte das Büchlein dem Physiker manche Anregung geben. Herweg.

Werner Gent, Die Philosophie des Raumes und der Zeit. Historische, kritische und analytische Untersuchungen. Gr.-8°. XI u. 273 S. Bonn, Fr. Cohen. 1926. RM 10.—.

Weil es um das Raum-Zeit-Problem heute etwas ruhiger geworden ist, ist eine historische Übersicht sicherlich vielen willkommen. Dieses Buch bringt eine solche von Aristoteles bis zum vorkritischen Kant. Ein folgender Band will sie bis zur Gegenwart durchführen. Den größten Wert legt der Verf. auf schlichte Wiedergabe der Gedanken der Philosophen. Weniger kümmert ihn die Herkunft ihrer Lehren, noch weniger macht er den Versuch, die Stellung der Lehren im philosophischen Gedankenverlauf zu werten. Er geht stets auf die Quellen zurück und benutzt nicht bloß die Gedanken der behandelten Philosophen, sondern auch — und das wird den Physiker besonders interessieren — die der Gegenwart zum Vergleich und zur Verdeutlichung. Soweit ich bei dem ungeheuren Stoff sehen kann, ist die Darstellung im wesentlichen gut. Einige kleinere Ausstellungen ändern daran nichts. Zunächst ist der Verf. nicht immer kritisch genug. So ist das Werk, das für den Bericht über die Zeitlehre von Duns Scotus allein herangezogen wird, unecht. Dann isoliert er die Raum-Zeit-Gedanken hier und da zuviel. Bei Aristoteles besteht ein Zusammenhang mit der Potenz-Akt-Lehre. Bei Newton bedeuten die religiösen und ontologisch-metaphysischen Gedanken viel mehr, als er annimmt. Auf Leibniz hat auch die Scholastik stark eingewirkt. Dann möge der Verf. in dem folgenden Bande den Text nicht mehr durch die Zitate zerreißen und dem Bande ein für das ganze Werk geltendes Namenregister beigeben. Eine bestimmte Raum-Zeit-Theorie steht bei dem Verf. im Hintergrund und schimmert manchmal durch. Vielleicht bestimmt sie da und dort (z. B. bei Johannes Scotus Eriugena) die Auffassung zu stark und ist auch der Grund, warum die Analyse durchweg etwas zu sehr auf das Mathematisch-Physikalische abgestimmt erscheint. Doch wird über die Theorie erst beim nächsten Werke zu sprechen sein. Aloys Müller.

G. Stracke, Bahnbestimmung der Planeten und Kometen. 8°. VIII u. 365 S. Mit 21 Abb. Berlin, J. Springer. 1929. RM 26.—, geb. RM 28.60.

Das Lehrbuch der Bahnbestimmung der kleinen Planeten und Kometen ist in erster Linie für den praktischen Rechner bestimmt, für den es zahlreiche Beispiele und wertvolle Winke enthält. Es behandelt die praktisch wichtigsten Methoden der ersten Bahnbestimmung, der Bahnverbesserung und der speziellen Störungsrechnung. Im Unterschied zu den bisher vorhandenen Lehrbüchern gibt der Verf. auch die Modifikationen, welche die Methoden neuerdings für die Verwendung der Rechenmaschine in Verbindung mit numerischen Tafeln der trigonometrischen Funktionen erfahren haben. A. Kopff.

Vorlesungsverzeichnis für das Wintersemester 1929/30.

Technische Hochschule Aachen. **Starke:** Experimentalphysik I, 4, Übungen im physikalischen Laboratorium, 4 und 2, Praktikum für Vorgeschrittene, 4; Anleitung zu selbständigen physikalischen Untersuchungen, tägl. — **Seitz:** Elektromagnetische Lichttheorie, 2; Ausgewählte Kapitel der Physik: Elektronen- und Ionenlehre, 2; Experimentalphysik, enzyklopädischer Kursus, 2; Physikalisches Praktikum, 2; Anleitung zu selbständigen physikalischen Untersuchungen, tägl. — **Polis:** Allgemeine Meteorologie: Ärologie, 1; Ausgewählte Kapitel der Meteorologie, 1; Meteorologische Technik, mit Übungen, 1. — **Kirschbaum:** Ausgewählte Kapitel der Physik: Didaktisch-seminaristische Übungen über Röntgenstrahlen und Radioaktivität, 2; Photographie, 1, Übungen, 4. —

Universität Basel. **Hagenbach:** Experimentalphysik II, 6; Physikalisches Praktikum für Vorgerücktere, tägl., für Anfänger (mit Veillon), 8; Physikalisches Kolloquium, 14tägig, 2 g. — **Matthies:** Physikalische Optik, 5, Übungen, 1; Vektor- und Tensorrechnung, 2; Mathematisch-physikalisches Seminar, 1. — **Veillon:** Repetito-

rium der Experimentalphysik, 1 g. — **Zickendraht:** Nieder- und mittelfrequente Wechselströme, 2, Praktikum, 3; Fortschritte der Akustik, Mikrophon- und Schallplattentechnik, 1. — **Zehnder:** Geschichte der Physik, 1; Elektrotechnik, Starkstrom, 1. — **Bürki:** Technische Thermodynamik, 1; Die Entwicklung der Atomistik, 1. — **Wehrli:** Über Ultraviolett- und Röntgenstrahlen, 1; Seminar über moderne Fragen aus dem Gebiete des Atom- und Molekülbaus (mit Erlenmeyer), 1. —

Universität Berlin. **Nernst:** Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 5; Physikalisches Kolloquium (mit v. Laue), 2 g; Physikalische Forschungsarbeiten (mit Wehnelt, Pringsheim, Hettner, Czerny und Skaupy), tägl. — **Planck:** Theorie der Wärme, 4. — **Hettner:** Mechanik deformierbarer Körper, 4. — **Schrödinger:** Elektronentheorie, 4; Theoretisch-physikalische Übungen, 1 g; Physikalisches Proseminar (mit v. Laue, Hettner, Pringsheim), $1^1/_2$. — **v. Laue:** Mathematisch-physikalische Übungen, 1 g. — **Pringsheim:** Einführung in die Experimentalphysik, 4; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, 8. — **Henning:** Einführung in die Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 2. — **Paschen:** Grundlagen spektroskopischer Forschung, 2. — **Gehrcke:** Ausgewählte Kapitel aus der modernen Optik, 1. — **Czerny:** Theorie und Praxis der optischen Instrumente, 1. — **Skaupy:** Angewandte Beleuchtungstechnik, 1. — **Weissenberg:** Röntgenographische Strukturbestimmung, 1. — **Becker:** Spezielle Relativitätstheorie, 2. — **Bothe:** Korpuskularstrahlen, 1. — **Reichenheim:** Die positiven Strahlen der Gasentladung, 1. — **Simon:** Das Nernstsche Theorem, 1. — **London:** Probleme der Quantenmechanik, 2; Fragen der Atomphysik und -chemie (mit Bonhoeffer, Kallmann und Szilard), nach Vereinbarung g; Besprechung neuerer physikalisch-theoretischer Arbeiten (mit Kallmann, Neumann v. Margitta und Szilard), $1^1/_2$ g. — **Ladenburg:** Probleme der Atom- und Molekularphysik, 1. — **Schüler:** Atomenergien, 1. — **Grotrian:** Ausgewählte Kapitel aus der Physik der Sonne, 1. — **Meitner:** Experimentelle und theoretische Untersuchungen über den Aufbau der Atomkerne, 1; Physikalisch-radioaktive Arbeiten für Fortgeschrittene, tägl. — **Reichenbach:** Naturphilosophische Denker der Gegenwart, 1; Die philosophischen Probleme von Raum und Zeit, 3. — **Byk:** Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, 2. — **Trendelenburg:** Strahlung und Ausbreitung elektromagnetischer Wellen, 1. — **Kiebitz:** Ausgewählte Kapitel aus der Theorie der drahtlosen Telegraphie, 1. — **Scheffer:** Mikroskopie und Mikrophotographie, nach Vereinbarung g; Angewandte wissenschaftliche Photographie, nach Vereinbarung g. — **Wehnelt:** Praktikum zur Erlangung von Handfertigkeit für das naturwissenschaftliche Arbeiten, 3; Physikalisches Anfängerpraktikum, 7, Ergänzungen, nach Vereinbarung g; Physikalisches Praktikum für Pharmazeuten, 3. — **Blasius:** Praktische Übungen für Fortgeschrittene, 7. — **v. Ficker:** Allgemeine Meteorologie, 2; Meteorologisches Kolloquium, 2 g; Anleitung zu meteorologisch-klimatologischen Arbeiten (mit Knoch), tägl. — **Knoch:** Klima der Tropenzone, 1. — **Robitzsch:** Die meteorologischen Beobachtungsmethoden und ihre Anwendungen an festen Stationen und auf Forschungsreisen, 1. — **Bartels:** Harmonische Analyse, mit geophysikalischen Anwendungen, 1. — **Kähler:** Einführung in die Wolkenkunde, 1. — **Less:** Praktische Witterungskunde, 1. — **Hergesell:** Meteorologisches Kolloquium, mit praktischen Übungen, 1 g. —

Technische Hochschule Berlin. **Hertz:** Experimentalphysik, 4; Physikalische Übungen für Fortgeschrittene, nach Vereinbarung; Kolloquium über neuere Probleme aus den Gebieten der Physik und Chemie (mit Becker und Volmer), 2 g. — **Becker:** Theorie des Lichtes: Optik, 3, Übungen, 2; Relativitätstheorie, 2. — **Westphal:** Physikalische Übungen für Anfänger, 20. — **Cranz:** Kolloquium über Probleme der technischen Physik (mit Becker, Engl, Gehlhoff, Hertz, Kock, Korn, Leithäuser, Pirani, Seegert, Schachenmeier, Schulz, Volmer, Weidert), 14tägig, $1^1/_2$ g; Ausgewählte Kapitel aus der technischen Physik, $1^3/_4$, Übungen, 4. — **Schachenmeier:** Ausgewählte Probleme der theoretischen Physik, 1. — **Schmid:** Metallforschung mit Röntgenstrahlen, 1. — **Wigner:** Atombau und Quantentheorie I und II, 2, Übungen, 1. — **Kassner:** Verdunstung und Niederschläge als Grundlage von Wasserwirtschaft und Wasserbau, 1; Das Wetter in der Technik, 1. — **Korn:** Die Telegraphengleichung, 2; Bildtelegraphie, 1. — **Wallot:** Empfindliche Strommesser: Theorie und Bau, 1. — **Hergesell:** Strömungsforschung in der Atmosphäre, 1. — **Luyken:** Erdmagnetismus, nach Vereinbarung. — **Engl:** Photoelektrische Erscheinungen, 2 g; Magnetismus und Atomstruktur, 1; Anleitung zu selbständigen physikalischen Arbeiten, nach Vereinbarung. — **Pirani:** Einführung in die theoretische Behandlung chemischer und physikalischer Probleme mit besonderer Berücksichtigung graphischer Methoden, II, 1. — **Gehlhoff:** Physikalische Grundlagen der Lichttechnik, 2. — **Weidert:** Geometrische Optik, 2; Seminar für optisches Rechnen, 2; Optische Instrumentenkunde, 2; Übungen im Gebrauch optischer Instrumente, 4. — **Schulz:** Einführung in die physiologische Optik, 1. — **Seegert:** Handfernrohre und bildaufrichtende Prismensysteme, 1; Entwicklung, Methoden und Ergebnisse der modernen Spektroskopie, 1. —

Universität Bern. **Greinacher:** Experimentalphysik: Wärme, Elektrizität, Magnetismus, 5, Ergänzungen, 1; Repetitorium der Physik, 1; Physikalisches Kolloquium (mit Gruner), nach Vereinbarung g; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 4, für Vorgerücktere, 3 halbe Tage; Vollpraktikum, tägl. — **Gruner:** Elektrodynamik, 4; Mechanik deformierbarer Körper, 2; Wellenmechanik, II, 1; Seminar für theoretische Physik, 2. — **Koestler:** Anwendung der Mathematik auf Biologie: Veränderliche Merkmale, 2; Einführung in die allgemeine Mechanik, 1; Das elektrische und magnetische Feld, 2. —

Universität Bonn. **Konen:** Experimentelle Mechanik und Akustik, 3; Experimentelle Wärmelehre, 2; Physikalische Übungen für Anfänger, halbtägig; Laboratorium für Fortgeschrittene, tägl.; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Proseminar (mit Pflüger, Grebe, Szivessy, Mecke), 2 g; Physikalisches Kolloquium (mit Pflüger, Grebe, Szivessy, Mecke), 2 g. — **Pflüger:** Mechanik, Elastizität, Hydrodynamik, 5. — **Grebe:** Einführung in die theoretische Physik: Elektrizitätstheorie, 3; Anleitung zu selbständigen Arbeiten aus der Physik der Röntgenstrahlen, tägl. — **Szivessy:** Technische Physik I: Wärme, Optik, 3. — **Mecke:**

Quantentheorie, 2; Einführung in das Physikalische Praktikum für Anfänger, 1; Wellenmechanik, 1. — **Dannemann:** Übersicht über die Geschichte der Physik und die Entwicklung der chemischen Theorien von den Anfängen bis gegen das Ende des 19. Jahrhunderts, 2. —

Technische Hochschule Braunschweig. **Diesselhorst:** Experimentalphysik I: Elektrizität und Magnetismus, 4; Ausgewählte Abschnitte aus der theoretischen Physik, 3; Physikalisches Praktikum I und II (mit Rusch); Physikalisches Kolloquium (mit Rusch), 14tägig, 2 g. — **Bergwitz:** Elektrische Leitung in Gasen, 2; Elektronisch-radiologisches Praktikum, 1 Nachmittag. — **Lübcke:** Schallstrahlung und Raumakustik, 1. — **Rusch:** Einführung in die Atomphysik, 1. —

Technische Hochschule Breslau. **Waetzmann:** Experimentalphysik I, 4; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 3, Zwischenpraktikum, 6, für Fortgeschrittene, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Schaefer), 2; Physikalisches Seminar, nach Vereinbarung. — **N. N.:** Aerostatik, nach Vereinbarung; Das Verkehrsluftschiff, nach Vereinbarung. —

Technische Hochschule Brünn. **Lohr:** Allgemeine und technische Physik, 3½; Technische Physik II, 3; Physikalisches Praktikum, 4 und 3. — **Schoklitsch:** Meteorologie und Klimatologie, 3. —

Bergakademie Clausthal. **Valentiner:** Experimentalphysik I, 4; Physikalisches Praktikum, 3; Praktikum im Röntgen-Laboratorium für Metallforschung, 3; Physikalische Grundlagen der Wärmetechnik; Technische Wärmelehre, 2; Physikalisches Kolloquium, 2 g; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, ganztägig. — **N. N.:** Meßmethoden der angewandten Geophysik, 1; Geophysikalisches Praktikum, 2. —

Technische Hochschule Danzig. **Bartels:** Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 4, Übungen, 2 g; Die Wellenmechanik Schrödingers, 2; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene I (mit Buchwald), nach Vereinbarung; Physikalisches Kolloquium (mit Buchwald), 1 g. — **Buchwald:** Experimentalphysik I, 5; Kleines physikalisches Praktikum I (mit Wolf), $3^3/_4$, II und III, $3^3/_4$; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene II, tägl. — **Kalähne:** Einführung in die Radio- und Elektrophysik, zugleich Einführung in das Radiopraktikum, 1; Photographie und Reproduktionsverfahren, 1, Übungen für Anfänger I, 3, für Fortgeschrittene II, tägl.; Röntgenstrahlen mit praktischen Anwendungen, 1; Großes radio- und photophysikalisches Praktikum, tägl.; Radio-Praktikum I und II, 4. — **Koschmieder:** Dynamische Meteorologie, 2, Übungen, 2; Meteorologisches Kolloquium, 2 g. — **Wolf:** Demonstrationspraktikum, 8; Einführung in das kleine physikalische Praktikum, 1; Handfertigkeitspraktikum, 4. —

Technische Hochschule Darmstadt. **Rau:** Experimentalphysik unter besonderer Berücksichtigung der technischen Anwendungen: Mechanik der festen, flüssigen und gasförmigen Körper, Wärme, Schwingungslehre, einschließlich Akustik, Geometrische Optik, Farbenlehre, Wellenlehre des Lichtes, 5; Physikalische Übungen, 3 Nachmittage, für Fortgeschrittene, 4 halbe Tage; Selbständige Arbeiten aus dem Gebiete der Physik, nach Vereinbarung; Physikalisches Kolloquium, 1 g. — **Zeissig:** Experimentalphysik: Magnetismus, Elektrostatik, Elektrische Ströme, Optik, 3; Physikalische Meßkunde und Apparatebau, 2; Ausgewählte Kapitel aus der technischen Physik, 1—2; Kolloquium in technischer Physik (mit Reutlinger), 1; Arbeiten aus der technischen Physik, nach Vereinbarung. — **Reutlinger:** Ausgewählte Kapitel aus der technischen Physik III: Wärme und Optik, 2; Physikalische Grundlagen der Untersuchung mechanischer Schwingungen, 2. — **Baerwald:** Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 4, Übungen und Seminar, 1. — **Knipping:** Einführung in das Gebiet der Röntgenstrahlen, 2, Übungen, 1; Röntgenseminar für Fortgeschrittene, 1 g; Röntgenpraktikum für Anfänger, 3; Selbständige Arbeiten auf dem Röntgengebiet, tägl. außer Sonnabend; Physikalisches Seminar für Fortgeschrittene, 2 g. — **Georgii:** Spezielle Flugmeteorologie, 2; Wetter und Wettervorhersage, 2; Flugmeteorologisches Kolloquium, 2; Flugmeteorologisches Praktikum, Meßflüge, Wetterkundliche Übungen, 2; Strömungsmeteorologie, 1. — **Limmer:** Photographische Übungen A, für Anfänger, 3, für Fortgeschrittene, 6, B für Anfänger und Fortgeschrittene, 3; Photographisches Kolloquium, 1 g; Grundlagen der Photographie, 2; Photographische Optik und Projektionskunde, 1; Theorie und Praxis der technischen Kopierverfahren, mit Übungen, 1. —

Technische Hochschule Dresden. **Dember:** Experimentalphysik I: Mechanik, Wärme, Optik, 5; Physik für Bauingenieure, 4; Physikalisches Praktikum I, 3 und 6, II, einschließlich Laboratoriumstechnik, 9; Praktikum für größere physikalische Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Toepler und Wiarda), 14tägig, 2 g. — **Toepler:** Theoretische Physik: Wärme, 14tägig, 3, Übungen, 2; Kinetische Gastheorie und Elektronik, 2; Größere physikalische Arbeiten, tägl.; Hochspannungspraktikum, ausgewählte Aufgaben für Fortgeschrittene, 6; Kolloquium über Strahlenforschung (mit Wiedmann und Saupe), 4wöchentlich, 2 g. — **Wiarda:** Theorie der reellen Funktionen, 3; Einführung in die Quantentheorie, 2. — **Wiedmann:** Spektrum und Atombau, 1; Röntgentechnische und spektroskopische Übungen, 3 und 6; Selbständige Arbeiten, tägl. — **Goldberg:** Reproduktionstechnik, 1 g. — **Klughardt:** Die Herstellung und Prüfung optischer Systeme: Schleifen, Polieren usw., 1; Die Spektral-Apparate, 2. — **Luther:** Photographie, 2; Photographisches Praktikum für Anfänger: Positiv- und Negativprozesse, Vergrößern und Projizieren, Stereoskopie, Arbeiten mit orthochromischen Platten, Exkursionen, 4 und 8, für Fortgeschrittene: Sensitometrie, Farbenphotographie, Filter- und Plattenguß, Spektro-, Mikro-, Kriminal- und Röntgenphotographie, sonstige Sonderverfahren, Prüfung photographischer Chemikalien, photographisch-chemische Arbeiten, 4; Selbständige Arbeiten, 2, 4, 8 und 12, ganz und halbtägig; Physikalisch und anorganisch-chemisches Kolloquium (mit F. Foerster, Lottermoser und Müller), 1 g. — **Saupe:** Grundlagen der Röntgentechnik; Röntgenröhren, Röntgenapparate, Meßgeräte, Bau und Einrichtung medizinischer Röntgeninstitute, 1. — **Alt:** Physik des Klimas, 1. —

Universität Erlangen. **Gudden:** Experimentalphysik II, 5; Besprechung physikalischer

Tagesfragen (mit Reiger, Rump, Kohl), 1 g; Übungen für Anfänger, 4, für Fortgeschrittene, 20; Übungen zu physikalischen Vorführungen, 5 g; Physikalisches Seminar (mit Kohl), 1 g; Wissenschaftliche Arbeiten, ganztägig. — **Reiger:** Theoretische Physik: Mechanik, 4, Übungen, 1 g; Wissenschaftliche Arbeiten, 40. — **Rump:** Physik der Röntgenstrahlen, 1 g; Übungen im Messen der Röntgenstrahlen, 2 g; Einführung in die Tiefenbehandlung mit Röntgenstrahlen (mit Wintz), 1 g. — **Kohl:** Experimentalphysik IV, 2. —

Universität Frankfurt M. Wachsmuth: Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 5; Ausgewählte Kapitel aus der Wärmelehre, 1 g; Repetitorium I, 1; Physikalisches Kolloquium (mit Madelung und Meissner), 14tägig, 2 g; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 4, für Fortgeschrittene, tägl.; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten (mit Meissner), tägl. — **Madelung:** Physikalische Thermodynamik und statistische Theorie, 4; Besprechung spezieller Probleme aus der theoretischen Physik, 1; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten, ganztägig. — **Lanczos:** Partielle Differenzialgleichungen der Physik, 2. — **Meissner:** Höhere Experimentalphysik II: Wärmelehre, Elektrostatik, 3, Ergänzungen, 1; Spektroskopie unter besonderer Berücksichtigung astrophysikalischer Probleme, 2; Sternhaufen und Nebenflecke, 1; Astronomisches Praktikum, 4; Astrophysikalisches Praktikum, 4. — **Brendel:** Bahnbestimmung der Himmelskörper, 3. — **Mauz:** Theorie und Anwendung der Elektrizitätsleitung in Gasen, 2. — **Seddig:** Die Photographie, ihre Verfahren und Anwendungen, 1; Photographisches Praktikum, 8; Leitung selbständiger Arbeiten aus dem Gebiete der wissenschaftlichen Photographie, tägl.; Übungen zur optischen Projektion und Anstellen von Vorlesungsversuchen, 14tägig, 2. — **Déguisne:** Der elektrische Gleichstrom, 3, Ergänzung, 2; Transformatoren, 1 g; Kleines elektrotechnisches Praktikum, 3 oder 6, Großes elektrotechnisches Praktikum, tägl.; Wissenschaftliche Arbeiten, tägl.; Kolloquium über angewandte Physik (mit Dessauer), 1 g. — **Dessauer:** Physik der Röntgenstrahlen mit Berücksichtigung ihrer medizinischen Anwendung, $1\frac{1}{2}$; Dosimetrie der Röntgenstrahlen, 1; Kolloquium für medizinische Physik: Lektüre und Besprechung neuerer Arbeiten und Probleme des Gebietes, 2; Wissenschaftliche Arbeiten für Fortgeschrittenere, tägl. — **Bestelmeyer:** Magnetismus, 1. — **Gramberg:** Ausgewählte Beispiele aus der technischen Thermodynamik, 2 g. — **Linke:** Allgemeine Meteorologie, 2; Die Stratosphäre, 1 g; Selbständige Arbeiten Fortgeschrittener, 4 g. — **Gutenberg:** Die physikalischen Konstanten im Erdinnern, 1. — **Stüve:** Dynamik der Atmosphäre, 2; Darstellende Geometrie für Meteorologen, 1; Seminar über synoptische Meteorologie, 2; Geophysikalisches Kolloquium (mit Gutenberg), 2 g; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, 4. — **Mügge:** Erdmagnetismus und Polarlicht, 2. —

Bergakademie Freiberg. Brion: Elektrotechnik, 3; Elektrotechnisches Praktikum, 2; Experimentalphysik, 4; Physikalisches Praktikum, 2; Physikalisches Repetitorium, 1; Elektrotechnisches Kolloquium, 1. — **Aeckerlein:** Experimentalphysik des Atoms, 1; Praktikum zu Elektrotechnik und Radioaktivität, 3. — **Papperitz:** Aktuelle Probleme der mathematischen Physik, 1. —

Universität Freiburg i. Br. Mie: Experimentalphysik II: Elektrizität, Optik, 5; Physikalische Übungen, 6, für Fortgeschrittene (mit Kast), halbtägig; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, ganztägig; Die Diracsche Theorie des Elektrons, 2; Physikalisches und physikalisch-chemisches Kolloquium (mit v. Hevesy), 2 g. — **Kast:** Experimentalphysik IIIb: Atomphysik, 3; Spezielle Atomphysik, 1. — **Bühl:** Ausgewählte Kapitel aus der technischen Physik, 2; Einführung in die Photographie, mit Übungen, 3. — **Koenigsberger:** Optik, mit Übungen, 5; Einführung in die Quantentheorie, 1; Geoelektrik, 1 g; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, ganztägig. — **Cohn:** Analytische Mechanik, 3. — **Hammer:** Elektrizität in Gasen, 1. — **Lyon:** Photographische Meßmethoden, 1. —

Universität Freiburg (Schweiz). Joye: Experimentalphysik, 5, Ergänzungen, 2, Repetitorium, 1; Praktische physikalische Übungen, 3; Physikalisches Laboratorium, 4, für Anfänger, 18, für Fortgeschrittene und Untersuchungsarbeiten tägl. außer Montag. — **Brasey:** Theoretische Einleitung zu den Übungen im Physikalischen Laboratorium, 1. —

Universität Gießen. **N. N.:** Experimentalphysik II, 5; Physikalisches Praktikum (mit Cermak), 6 und 3; Leitung selbständiger physikalischer Arbeiten (mit Cermak), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Jaffé und Cermak), 14tägig, 2. — **König:** Übungen und Demonstrationsversuche und Behandlung einfacher theoretischer Hausaufgaben (mit Cermak), 14tägig, 2 g; Meteorologisches Kolloquium (mit Fromme und Klute), 14tägig, 2. — **Jaffé:** Molekulartheorie, 4; Theorie der Wärmestrahlung, 1; Übungen zur theoretischen Physik, 1 g; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **Cermak:** Höhere Experimentalphysik: Wellenlehre und Akustik, 1; Handfertigkeitspraktikum, 3. — **Uller:** Elektrische Schwingungen und Radiotechnik, 2; Technische Festigkeitslehre, 1; Anleitung zu selbständigen theoretisch-physikalischen Arbeiten. — **Lihotzky:** Geometrische Optik im Rahmen der Physik, 1; Photographische Optik, 1. — **Fromme:** Allgemeine Meteorologie und Klimatologie, 2. —

Universität Göttingen. Franck: Physikalisches Praktikum für Physiker und Mathematiker, 7; Physikalisches Praktikum für Mediziner und Naturwissenschaftler, 4; Physikalisches Seminar (mit Born), 2 g; Physikalisches Kolloquium (mit Born, Pohl und Reich), 2 g; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Born:** Relativitätstheorie, 4; Seminar über die Struktur der Materie (mit Hilbert), nach Vereinbarung. — **Pohl:** Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Hertz:** Einführung in die theoretische Physik, 4; Kausalitätsprinzip und Physik, 2; Physikalische Übungen, 1. — **Nordheim:** Kinetische Theorie der Materie, 5. — **Sommer:** Experimentelle Grundlagen der Quantentheorie, 1. — **Heitler:** Quantentheorie der Atom- und Molekülstruktur, 2. — v. **Hippel:** Neuere Fragen aus der Strukturphysik fester Körper, 1. — **Schuler:** Mechanik, 4, Übungen, 2. — **N. N.:** Mechanikpraktikum für Anfänger, nach Vereinbarung; Statik unbestimmter Systeme, 2. — **Cario:** Physikalisches Proseminar (mit Sponer), 2. — **Reich:** Ausgewählte Kapitel aus der angewandten Elektrizität mit Experimenten, 2; Elektro-

physikalisches Praktikum, 3; Seminar über angewandte Elektrizität, 2 g; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiet der angewandten Elektrizität, tägl. — **Betz:** Tragflügel und Flügelräder, 2; Besprechung von Fragen der angewandten Mechanik (mit Schuler), 2 g; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiete der Hydro- und Aerodynamik, tägl. — **Angenheister:** Geophysik II: Erdfigur, Schwere, Erdmagnetismus, 2; Meteorologie: Dynamik der Atmosphäre, Wetter, 1 g; Geophysikalisches Seminar, 1 g; Geophysikalisches und meteorologisches Praktikum, 3 g; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. g. —

Universität Graz. Benndorf: Experimentalphysik: Elektrizitätslehre, 3; Physikalisches Rechnen, 2; Physikalische Übungen für Anfänger I (mit Rumpf), 6, II, 9; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. außer Sonnabend g; Besprechung physikalischer Fragen (mit Radakovic und Hess), 2 g. — **Hess:** Experimentalphysik I, 5. — **Rumpf:** Experimentelle Untersuchungen neuerer elektrischer Probleme, 2. — **Rosenberg:** Methodik des Unterrichtes in der Mathematik und darstellenden Geometrie, 2; Übungen in der Anstellung physikalischer Schulversuche, 3. — **Radakovic:** Wärmelehre, 5; Seminar für theoretische Physik, 2 g. — **Wegener:** Allgemeine Meteorologie, 4; Meteorologisch-geophysikalische Besprechungen, 1. —

Technische Hochschule Graz. Kohlrausch: Physik I: Optik, 5, II: Wärmelehre, 3 und 5; Physikalisches Praktikum, 6. —

Universität Halle. Hoffmann: Experimentalphysik II, 4; Radioaktivität, 1; Physikalisches Kolloquium (mit Smekal), 2 g; Physikalisches Praktikum für Anfänger und Fortgeschrittene (mit Hanle), 6, für Landwirte und Pharmazeuten, 2, für Mediziner, 3; Anleitung zu selbständigen physikalischen Arbeiten (mit Hanle), tägl. — **Smekal:** Atomphysik und Quantenoptik, 4; Kohäsion der Festkörper, 1; Seminar der theoretischen Physik: Anwendungen der statistischen Mechanik, 2 g; Anleitung zu selbständigen theoretischen und experimentellen physikalischen Arbeiten, tägl. — **Hanle:** Spektroskopie mit Übungen, 2; Lumineszenzerscheinungen, 1; Physikalisches Proseminar, 14tägig, 2 g. —

Universität Hamburg. Koch: Experimentalphysik II: Wärme, Elektrizität, 4; Physikalisches Praktikum (mit Goos, Minkowski und L. Müller), 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Untersuchungen, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Lenz, Möller und Stern), 2. — **Lenz:** Statistische Wärmelehre, mit Übungen, 4; Theoretisch-physikalisches Vortragsseminar (mit Stern und Jordan), 2. — **Gordon:** Die partiellen Differentialgleichungen der Physik, 2. — **Jordan:** Einführung in die Theorie der Spektren, 1. — **Minkowski:** Absorption und Dispersion, 2. — **Goos:** Photometrie, 1. — **Estermann:** Physikalisches Proseminar (mit Jordan und Minkowski), $1\frac{1}{2}$; Das Atom, 2. — **Jensen:** Polarlicht, 1; Die Bedeutung der Wasserdampfkondensation für die atmosphärische Optik, 1; Neuere Untersuchungen über das Polarlicht, 1; Kosmophysikalisches Kolloquium, 2. — **Salzmann:** Glasblasen, 4. — **Wigand:** Allgemeine Meteorologie, 2; Meteorologisches Praktikum, 4; Meteorologisches Vortragsseminar, 14tägig, 2; Aerophysikalische Forschungsarbeiten, halb- oder ganztägig; Geophysikalisches Kolloquium (mit Schulz, Tams und Kuhlbrodt), 14tägig, $1\frac{1}{2}$. — **Tams:** Erdmagnetismus, 2; Seismische Übungen, 2. — **Kuhlbrodt:** Allgemeine Klimatologie, 1. — **L. Müller:** Anleitung zur Ausführung von physikalischen Schulversuchen, 2. —

Technische Hochschule Hannover. Precht: Experimentalphysik, 4; Physikalisches Praktikum, 4 und 6; Arbeiten im physikalischen Laboratorium für Fortgeschrittene, ganz- und halbtägig; Physikalisches Kolloquium (mit Herweg und Fues), 2. — **Fues:** Theoretische Physik, 3. Übungen, 2; Sondergebiete der Physik, 2; Seminar über Fragen der neueren Physik, 2; Grundzüge der höheren Mathematik für Chemiker I und II, 2. — **Seilkopf:** Allgemeine Meteorologie und Aerologie, 2. — **Herweg:** Drahtlose Telegraphie und Telephonie I, 2; Photographie I, 1; Hochfrequenzpraktikum, 4 und 3; Arbeiten im Hochfrequenzlaboratorium für Fortgeschrittene, 6 und 2. — **Hase:** Ausgewählte Kapitel der Temperaturmeßtechnik, 1; Temperaturmeßtechnische Übungen, 2. —

Universität Heidelberg. Lenard: Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Wärmelehre, 4; Physikalisches Praktikum (mit Becker und Schmidt), 6; Physikalisches Seminar und theoretisch-physikalische Übungen (mit Becker), 1 g; Wissenschaftliche Arbeiten im physikalischen und radiologischen Institut (mit Becker und Schmidt), tägl. außer Sonnabend. — **Becker:** Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 4; Geophysik, 1. — **Schmidt:** Radiologie: Korpuskularstrahlung, 2. — **Strecker:** Einführung in die technische Physik, 1. —

Landwirtschaftliche Hochschule Hohenheim. Back: Experimentalphysik, einschließlich Meteorologie und Klimatologie I, 4; Das physikalische Weltbild in alter und neuer Zeit, 14tägig, 1 g; Physikalische Übungen, 2; Physikalische und meteorologische Arbeiten für Vorgeschrittene, nach Vereinbarung, g. —

Universität Innsbruck. Lerch: Experimentalphysik (mit Tagger), 5; Physikalisches Praktikum für Lehramtskandidaten, 6; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, 10 g. — **March:** Physikalische Optik, 3; Geometrische Optik, 2; Übungen im mathematisch-physikalischen Seminar, 2 g. — **Sonvico:** Wechselstromtechnik, 2 g. — **Wagner:** Einführung in die Geophysik, 4; Meteorologische Instrumente, Methoden zur Verarbeitung des Beobachtungsmaterials, 1; Wissenschaftliche Arbeiten Fortgeschrittener, 10 g. —

Universität Jena. Wien: Experimentalphysik II: Elektrizität, Magnetismus, Optik, 4; Physikalisches Praktikum (mit Hanle), 6, 4 und 3, für Fortgeschrittene (mit Joos und Hanle), 10; Leitung physikalischer Spezialaufgaben (mit Auerbach, Straubel, Joos und Hanle), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Esau, Joos und Jentzsch), 2 g. — **Hanle:** Experimentalphysik für Fortgeschrittene IV: Elektrizitätslehre, 2. — **Auerbach:** Mechanik der festen, flüssigen und gasigen Körper, 3; Die Grundbegriffe der modernen Naturlehre. — **Joos:** Theorie des Lichts, 3, Übungen (mit Wessel), 1; Atomistik der elektrischen

Vorgänge, 2; Vortragsseminar für höhere Semester (mit Wessel), 1 g; Anleitung zu selbständigen theoretisch-physikalischen Arbeiten, tägl. — **Wessel:** Vektorrechnung, mit Übungen, 2. — **Esau:** Hochfrequenztechnik, 3; Neuere Methoden der Materialprüfung, 1; Kraftmaschinen für Landwirte, 1; Technisch-physikalisches Praktikum, 3; Großes technisch-physikalisches Praktikum, tägl.; Technisch-physikalisches Seminar, 2 g. — **Bauersfeld:** Neuere Probleme der angewandten Mechanik, 1. — **Jentzsch:** Geometrische Optik, 2; Einführung in die wissenschaftliche Mikroskopie, mit Übungen, 2; Praktikum der optischen Untersuchungsmethoden, 3; Leitung selbständiger Arbeiten, tägl.; Optisches Seminar, 14tägig, 2. — **Siedentopf:** Geschichte des Mikroskops, 1. — **Köhler:** Projektion und Projektionsapparate, 1. — **Sieberg:** Erdbeben, 1; Erdbebenkundliches Praktikum, g. — **Meisser:** Erdmagnetismus und Luftelektrizität, 1. — **Hecker:** Geophysikalisches Praktikum: a) Einführung in die Instrumentenkunde der geophysikalischen Aufschließungsmethoden (mit Meisser), 2, b) Allgemeine geophysikalische Untersuchungsmethoden, 2 g. —

Technische Hochschule Karlsruhe. Gaede: Physik I A, 2, II A, 2; Physikalisches Laboratorium, 6 und 3; Optisches Laboratorium für Vorgeschrittene (mit Riede), nach Vereinbarung; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, nach Vereinbarung. — **Peppler:** Klimatologie, 2; Populäre Witterungskunde und ihre Anwendung auf das praktische Leben, 1; Meteorologische Übungen I und II, 2 und 4; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Riede:** Technische Optik B: Wellen- und Strahlungslehre, 2. — **Braunbek:** Theoretische Physik B, 2. —

Universität Kiel. Zahn (i. V.): Experimentalphysik: Elektrizität und Optik, 4; Röntgenstrahlen, 1 g; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 4, für Vorgeschrittene, 8; Forschungsarbeiten (mit Kossel), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Kossel, Gerthsen), 1½ g; Ergänzungen zur Experimentalphysik, 2. — **Kossel:** Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 4, Übungen, 1; Kolloquium über neuere Arbeiten aus der theoretischen Physik (mit Gerthsen), 1 g. — **Martienssen:** Elastizitätstheorie und Hydrodynamik, 3. — **Schmidt:** Anleitung zu physikalischen Schülerübungen, 1. — **Gerthsen:** Korpuskularstrahlen, 2. —

Universität Köln. Rinkel: Experimentalphysik II: Elektrizität, Wärme, 4; Kleines physikalisches Praktikum, 7; Großes physikalisches Praktikum, 28. — **Försterling:** Elektrodynamik, 4; Wissenschaftliche Arbeiten im Institut für theoretische Physik, tägl.; Kolloquium über neuere physikalische Arbeiten (mit Rukop), 2 g. — **Rukop:** Technik und Anwendung der Glühelektroden, Wärmemeßtechnik, 4, Seminar, 1; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten, tägl. — **Wever:** Kristallstruktur, 1. — **Malsch:** Elektrische Meßmethoden und Meßinstrumente, 2. — **Lassen:** Die elektrische Durchschlagfestigkeit der festen, flüssigen und gasförmigen Isolatoren, 2. — **Falkenhagen:** Seminar zur Elektrodynamik, 2; Elektrolytische Lösungen, mit besonderer Berücksichtigung der Debyeschen Theorie, 1; Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, 4. —

Universität Königsberg. Kaufmann: Experimentalphysik II: Elektrizitätslehre, 4; Physikalisches Praktikum (mit Gans), 6 und 3; Physikalisches Kolloquium (mit Gans und Kretschmann), 2 g; Physikalisches Proseminar (mit Gans und Kretschmann), 2 g. — **Gans:** Atomphysik, 4; Übungen zur theoretischen Physik, 1 g; Experimentelle und theoretische physikalische Arbeiten, für Fortgeschrittene, ganztägig. — **Steinke:** Experimentalphysik II: Elektrizität, 2, Übungen, 2; Wechselströme, 14tägig, 2. — **Kretschmann:** Wärmelehre, 4, Übungen, 1 g. — **Stuart:** Physikalische Meßmethoden: Theoretische Ergänzungen zum Praktikum, 1; Molekülbau, 1. — **Errulat:** Die atmosphärische Zirkulation, 2; Besprechung geophysikalischer und meteorologischer Arbeiten, 2 g. —

Universität Leipzig. Debye: Experimentalphysik II: Licht, Magnetismus, Elektrizität, 5; Höhere Physik, experimentelle und mathematische Ergänzungen zur allgemeinen Experimentalphysik, 1; Physikalisches Praktikum (mit Möbius und Kämpf), 3, 6 oder 9, für Mediziner, Veterinärmediziner, Zahnärzte und Pharmazeuten (mit Möbius und Kämpf), 3, für Fortgeschrittene (mit Marx, Schiller, Karolus, Möbius und Kämpf), 9; Selbständige physikalische Arbeiten (mit Marx, Schiller, Karolus, Möbius und Kämpf), tägl.; Seminar über die Arbeiten des Instituts, 2 g. — **Heisenberg:** Optik, 4, Übungen, 1 g; Seminar über die Struktur der Materie (mit Hund), 2 g; Selbständige theoretisch-physikalische Arbeiten (mit Hund und Schmidt), tägl. — **Hund:** Theorie des Molekelbaues, 3, Übungen, 1 g. — **Marx:** Neuere Entwicklung der Radioaktivitätsforschung, 2; Radiologisches Praktikum, 2. — **Schiller:** Hydro- und Aerodynamik, 2. — **Karolus:** Drahtlose Telegraphie, 2, Übungen, 3. — **Möbius:** Atombau und Spektrallinien, 2. — **Kämpf:** Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 1. — **Schmidt:** Theorie der Schwingungen materieller Systeme: Einführung in die gewöhnlichen und partiellen Differentialgleichungen der Mechanik, 3; Ergänzungen zur Vektor- und Tensoranalyse, 1. — **Weickmann:** Einführung in Erdmagnetismus und Luftelektrizität, das Polarlicht, die Höhenstrahlung, 2; Neuere Methoden der Erdbebenforschung, angewandte Seismik, die Beschaffenheit des Erdinnern, 2 g; Arbeiten im Geophysikalischen Institut, tägl. g; Geophysikalisches Praktikum, 3; Geophysikalisches Kolloquium, 2 g. —

Universität Marburg. Grüneisen: Experimentalphysik II: Elektrizität, Magnetismus, Optik, 5; Physikalisches Kolloquim, 2 g; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Tomaschek), 6, für Mediziner, 3, für Fortgeschrittene: Leitung wissenschaftlicher Arbeiten (mit Schulze und Tomaschek), ganztägig. — **Schulze:** Strahlungs- und Quantentheorie, 5; Einführung in die theoretische Physik: Elektrizität, Optik, 2; Theoretisch-Physikalisches Seminar, 2 g. — **Tomaschek:** Atomphysik I, 2. — **Berek:** Einführung in die Theorie des Mikroskops, einschließlich der Ultramikroskopie, mit Demonstrationen, 1; Praktische Anwendungen der Kristalloptik, mit Demonstrationen, 1. —

Universität München. Gerlach: Experimentalphysik II: Elektrizität, Optik, 5; Physikalische

Übungen, 4 oder 8; Anleitung zu selbständigen Arbeiten für Geübtere, tägl.; Übungen für Fortgeschrittene, ganztägig. — **Sommerfeld:** Analytische Mechanik, 4, Übungen, 2; Seminar, 2 *g*. — **Schmauss:** Meteorologie I, 4, Seminar, 1 *g*. — **Graetz:** Einleitung in die theoretische Physik I, 4. — **Rüchardt:** Höhere Experimentalphysik I: Ausgewählte Kapitel aus der Mechanik, Hydro- und Aerodynamik, 1½; Seminar über neuere Arbeiten auf dem Gebiete der Experimentalphysik (mit Kirchner), 1½ *g*. — **Kirchner:** Physikalische Schwankungserscheinungen, mit Demonstrationen, 1; Einführung in die neuere Atomphysik, 1. — **Ott:** Spezielle Relativitätstheorie, 2. —

Technische Hochschule München. Zenneck: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, Optik, Magnetostatik, Elektrostatik, 6; Physikalisches Praktikum, 4 oder 8, für Fortgeschrittene (mit Kulenkampff), halbtägig; Wissenschaftliche physikalische Arbeiten (mit Kulenkampff), ganztägig. — **v. Angerer:** Experimentalphysik für Fortgeschrittene II: Elastizität, Wärme, Optik, 2. — **Fischer:** Grundzüge der Physik I: Mechanik, Akustik, Wärmelehre, 3; Elektron- und Atombau, mit Versuchen, 2; Praktisch-physikalische Übungen, 4; Einführung in die wissenschaftlichen Methoden der Physik: Anleitung zu selbständigen Arbeiten, 8. — **Emden:** Physik der Atmosphäre I: Mechanik, Thermodynamik, 2; Meteorologie und Klimatologie, 2. — **Kulenkampff:** Der kristalline Aufbau der festen Körper, 1. — **Kühl:** Physiologische Optik, 2. — **Huber:** Das Wetter als Ergebnis der Zirkulation der Atmosphäre, 1; Die klimatischen Verhältnisse Bayerns mit besonderer Berücksichtigung des Alpengebiets, 1. — **Knoblauch:** Ausgewählte Kapitel der technischen Thermodynamik, 2; Technisch-physikalisches Praktikum, 4; Anleitung zur Ausführung wissenschaftlicher Arbeiten auf dem Gebiet der technischen Physik, halb- oder ganztägig. — **Reiher:** Spezielle Probleme der Schalltechnik, mit Besichtigung industrieller Anlagen, 14tägig, 1; Entwerfen technisch-physikalischer Apparate, 14tägig, 1. — **Nusselt:** Gesetze der Wärmeströmung, 3. —

Universität Münster. Schmidt: Experimentalphysik: Elektrizität und Optik, 5; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Durau), 3 und 6, für Mediziner, 3, für Fortgeschrittene, tägl.; Physikalisches Seminar (mit Durau), 14tägig, 2 *g*. — **Kratzer:** Mechanik, 4, Übungen, 2; Statistische Mechanik, 3; Theoretisch-physikalisches Seminar, 2 *g*; Das Wetter, 1 *g*. — **Siemens:** Einführung in die Maxwellsche Theorie der Elektrizität, 2 *g*. — **Durau:** Röntgenstrahlen, mit Demonstrationen, 1. —

Technische Hochschule Prag. Tuma: Physik: Reine Mechanik, 5 und 3; Technische Physik, 3; Physikalisches Praktikum, 3 und 6. — **Lichtenecker:** Quantentheorie und Atomphysik, 2. — **Körner:** Wärmelehre der Gase, 2. —

Universität Rostock. Füchtbauer: Experimentalphysik: Wärme, Elektrizität, 4; Physikalische Übungen, 8; Wissenschaftliche Arbeiten, tägl.; Physikalisches Seminar: Kolloquium, 14tägig, 1½ *g*. — **N. N.:** Thermodynamik, mit Übungen, 4. — **Falckenberg:** Allgemeine Meteorologie, 1; Meteorologisches Kolloquium, 14tägig, 2; Meteorologisches Praktikum für Anfänger, 4, für Fortgeschrittene, tägl. — **Waibel:** Elektrizitätsdurchgang durch Gase, 1. — **Kunze:** Elementare Atomtheorie, 1. — **Weizel:** Einführung in die kinetische Gastheorie, 1. —

Technische Hochschule Stuttgart. Regener: Physik I: Experimentalmechanik einschließlich Akustik, 3; III: Elektrizität I, 3; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 3, für Fortgeschrittene, 6; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Ewald), 1½. — **Braunbek:** Physikalische Messungen (zur Einführung in das physikalische Praktikum), 2; Der elektrische Durchbruch, 2. — **Ewald:** Theoretische Physik III: Elektrodynamik, 6; Probleme der Kristallphysik und -chemie, 1; Anleitung zu Arbeiten auf dem Gebiete der theoretischen Physik, nach Vereinbarung; Seminar für Atomphysik, 1½. — **Glocker:** Röntgentechnik, 2; Röntgenpraktikum für Anfänger, 3, für Fortgeschrittene, 3; Übungen zur Materialprüfung mittels Röntgenstrahlen, 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten im Röntgenlaboratorium, ganztägig. — **Dehlinger:** Aufbau und Technologie kristalliner Stoffe: Metallphysik, 1. —

Universität Tübingen. Geiger: Experimentalphysik: Magnetismus, Elektrizität, Wärme, 5; Wärmestrahlung, 2; Physikalische Übungen für Anfänger, 2, für Mediziner, 3, für Fortgeschrittene, tägl.; Physikalisches Seminar, 1 *g*; Wissenschaftliche Untersuchungen (mit Schütz), ganztägig; Physikalisches Kolloquium, 2 *g*. — **Schütz:** Höhere Experimentalphysik, 2. — **Landé:** Theoretische Optik, 4; Quantentheorie des Lichts, 1. —

Hochschule für Landwirtschaft und Brauerei Weihenstephan. Frank: Experimentalphysik I: Mechanik, Wärme, Elektrizität I, 4; Angewandte Physik I, 3; Physikalische Übungen, 2 und 4; Übungen in Hochfrequenztechnik: Radiotechnik, 1; Witterungskunde, 1. —

Universität Wien. Jäger: Mechanik und Akustik, 3; Besprechung neuerer Arbeiten, 1 *g*; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. *g*. — **Meyer:** Radioaktivität, 3; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener im Radiuminstitute, tägl. *g*. — **Ehrenhaft:** Experimentalphysik, 5, Theoretische Ergänzungen, 1 *g*, Demonstrationsergänzungen, 1 *g*; Seminar, 1 *g*; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. *g*. — **Schweidler:** Experimentalphysik, 5, Demonstrationsergänzung, 1 *g*; Mittelschul-Experimentier-Praktikum für Lehramtskandidaten, 6; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. *g*. — **Dittler:** Die physiko-chemischen Grundlagen der Mineralogie und Petrographie, 5; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten für Vorgeschrittene, ganztägig *g*; Einführung in den Gebrauch des Polarisationsmikroskops, mit Übungen (mit Michel), 2. — **Thirring:** Theorie der Elektrizität, 5; Die Grundlagen der Quantenmechanik, 1; Seminar für theoretische Physik, 1 *g*; Proseminar für theoretische Physik, 1 *g*. — **Haschek:** Experimentalphysik, 5; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 5, für Vorgeschrittene, 12; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Kottler:** Der Aufbau der Materie, 5. — **Przibram:** Experimentelle Atomistik, 3. — **Haas:** Thermodynamik, 1. — **Lampa:** Das Wesen physikalischer Erkenntnis, 2. — **Flamm:** Partielle Differentialgleichungen der Physik I, 3. — **Konstantinowsky:** Die Physik des Starkstromkabels II, 1. — **Kirsch:** Radioaktivität

der Erde, 2. — **Stetter:** Elektrizitätsbewegung in Metallen, 1. — **Mattauch:** Ausgewählte Kapitel aus der experimentellen Quantenphysik, 1. — **Exner:** Theoretische Meteorologie, 3; Besprechung neuerer Arbeiten aus Meteorologie und Geophysik (mit Conrad), 2 g. — **Conrad:** Allgemeine Klimatologie III (Schluß), 2. — **Schedler:** Erdbebenkunde: Seismologie, 1. —

Technische Hochschule Wien. Mache: Physik: Optik, Wärmelehre, 2; Elektrizität und Magnetismus, 3; Physikalisches Praktikum II, 30 und 4. — **Flamm:** Physik: Physikalische Optik, 2; Geometrische Optik, 2; Einheitliche Feldtheorie der Gravitation und Elektrizität, 1; Partielle Differentialgleichungen der Physik, 3. — **Aigner:** Physik, 3 und 2; Elektroakustik und Hochfrequenztechnik, 2. — **v. Hofe:** Über Fernrohre, 2. — **Bauer:** Rechenmethoden der mathematischen Physik, 2; Das periodische System der Grundstoffe, 1. — **Schmidt:** Wetter- und Klimalehre, 1½. —

Universität Würzburg. Harms: Experimentalphysik II: Elektrizität, Magnetismus, Optik, 4; Physikalisches Praktikum für Naturwissenschaftler und Mathematiker, 6, für Fortgeschrittene, halbtägig; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Ott:** Optik, 4, Übungen, 1 g; Kinetische Theorie der Materie, einschließlich Statistik, 2; Einführung in die Quantenphysik II, 1. —

Universität Zürich. Meyer: Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Wärme, 5, Seminar, 2 g, Ergänzung, 1; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 3½, für Vorgerücktere, halbtägig, Ausführung selbständiger wissenschaftlicher Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Wentzel), 2 g. — **Wentzel:** Mechanik der Punktsysteme und der starren Körper, 4, Übungen, 1 g; Ausgewählte Probleme der Quantentheorie, 2; Seminar für theoretische Physik, 2 g. — **Ratnowsky:** Vektor- und Tensoranalysis II: Tensoranalysis, 2. — **Bär:** Übungen im Demonstrieren von Schulexperimenten, 2; Wärmestrahlung, 1. —

Technische Hochschule Zürich. Scherrer: Physik I, 4, Repetitorium, 1; Elektronentheorie, 2; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Tank), 4, 8, für Vorgeschrittene, 4, 8, 12 und 24; Physikalisches Kolloquium (mit Pauli und Tank), 2; Leitung wissenschaftlicher Arbeiten, 8, 12 und 24. — **Pauli:** Kinetische Theorie der Wärme und Quantenstatistik, 3, Übungen, 1; Relativitätstheorie für Fortgeschrittene, 2; Wissenschaftliche Arbeiten in theoretischer Physik, 12 und 24. — **Tank:** Experimentalphysik II, 4, Repetitorium, 1; Drahtlose Telegraphie I, 2; Wissenschaftliche Arbeiten in Physik, 8, 12 und 24; Radiotechnisches Praktikum, 8, 12 und 24. — **Ackeret:** Aerodynamik I, 2. — **Kienast:** Potentialtheorie, 2. — **Lehmann:** Wetter- und Klimalehre mit Rücksicht auf die bodennahe Luftschicht, 2; Afrika, 2; Allgemeine Meteorologie mit Rücksicht auf das Flugwesen, 1. — **Rüst:** Photographie I, 2; Mikrophotographie, 1; Photographisches Praktikum, 2. — **Weyl:** Funktionentheorie, 4; Neuere Entwicklung der Relativitätstheorie, 1; Mathematisches Seminar (mit Placherel und Polya), 2. —

Berichtigung

zu der Arbeit „Über den Bau eines großen Magneten" von A. Glaser. Diese Zeitschr. **30**, 472—477, 1929.

In Figur 2 der Baubeschreibung ist ein Fehler unterlaufen. Es wurde dort fälschlich ein Maßstab angegeben. Die Figur ist lediglich eine Ansichtsskizze ohne Maßstab. Die genauen Maße der einzelnen Teile können nur aus den Teilblättern entnommen werden, die in dem Bauplan enthalten sind, welcher bei den in der Arbeit zitierten Stellen erhältlich ist.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der Privatdozent für anorganische Chemie, insbesondere Bodenkunde und Mineralanalyse an der Technischen Hochschule Hannover Dr. Wilhelm Geilmann zum a. o. Professor daselbst, der Privatdozent an der Universität München Dr. Clemens Schöpf zum ord. Professor für organische Chemie an der Technischen Hochschule daselbst, der Privatdozent für anorganische Chemie an der Technischen Hochschule Hannover Dr. Wilhelm Klemm zum nichtbeamteten a. o. Professor daselbst.

Ehrung: Der ord. Professor der theoretischen Physik an der Universität München Geheimrat Dr. Arnold Sommerfeld wurde zum auswärtigen Mitglied der Accademie dei Lincei in Rom gewählt.

Abgelehnte Berufung: Dr. Lüppo-Cramer in Frankfurt hat die (**30**, 432, 1929 gemeldet) Berufung an die Technische Hochschule Wien abgelehnt.

In den Ruhestand: Der ord. Professor der organischen Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt Dr. Hermann Finger und der ord. Professor der Chemie an der Universität Gießen Geh. Hofrat Dr. Karl Elbs.

Gestorben: Der frühere ord. Professor der pharmazeutischen Chemie an der Technischen Hochschule Braunschweig Geh. Medizinalrat Dr. Heinrich Beckurts, der ord. Professor für anorganische und Kolloid-Chemie an der Universität Göttingen Dr. Richard Zsigmondy, der frühere ord. Professor der Chemie an der Universität Manchester (vorher Privatdozent an der Universität München) Dr. William Henry Perkin.

Angebote.

Gesucht wird ein

Experimentalphysiker

mit vielseitiger und sicherer Beherrschung der physikalischen Arbeitsmethoden als Assistent für Forschungsarbeiten (Dahlem).

Zuschriften unter **S. H. 20** an den Verlag dieser Zeitschrift erbeten.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig